

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 607 869 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 05.04.95

(51) Int. Cl.⁸: **C08G 77/50, C08L 83/14**

(21) Anmeldenummer: 94100427.7

(22) Anmeldetag: 13.01.94

(54) Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere, deren Herstellung und Verwendung.

(30) Priorität: 14.01.93 DE 4300809

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.94 Patentblatt 94/30

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
05.04.95 Patentblatt 95/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT LU NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 439 777
EP-A- 0 439 778
EP-A- 0 523 660
WO-A-92/21724

(73) Patentinhaber: Wacker-Chemie GmbH
Hanns-Seidel-Platz 4
D-81737 München (DE)

(72) Erfinder: Herzig, Christian, Dr.
Schröckenbauer 1
D-83373 Taching am See (DE)
Erfinder: Geck, Michael, Dr.
Einsteinstrasse 1
D-84489 Burghausen (DE)
Erfinder: Rengstl, Alfred, Dr.
Am Zoglerberg 8
D-84571 Reischach (DE)
Erfinder: Hockemeyer, Friedrich
Lärchenstrasse 22
D-84533 Markt am Inn (DE)
Erfinder: Oswaldbauer, Helmut
Hartstrasse 1
D-94166 Stubenberg/Fürstberg (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

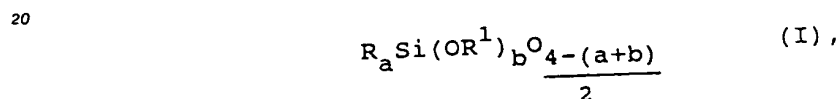
Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkenylgruppen aufweisende, harzartige Siloxanopolymere sowie ein verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung vernetzbare Zusammensetzungen, die Alkenylgruppen aufweisendes Siloxanocopolymer, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und Katalysator enthalten, sowie die Verwendung der Zusammensetzungen.

Aus EP 217 333 B (Dow Corning Corp.; ausgegeben am 2. September 1992) werden xylollösliche, harzartige Copolymere beschrieben, die SiO₂-, Trimethylsiloxy- und Alkenyldimethylsiloxy-Einheiten enthalten und zur Regulierung von Trennkräften gegenüber Klebstoffen geeignet sind. Des weiteren wird in US 4,123,604 (Dow Corning Corp.; ausgegeben am 31. Oktober 1978) die Herstellung von harzartigen Siloxanopolymeren unter Verwendung von Vinyltrimethylsiloxy-Einheiten beschrieben. Beiden Veröffentlichungen ist gemein, daß das Molekulargewicht der Copolymeren durch das Verhältnis der monomeren Siloxaneinheiten zu den quartären Siloxaneinheiten im Molekül bestimmt ist.

Es bestand die Aufgabe, Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung sind Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend
(a) Siloxaneinheiten der Formel



25

worin
R gleich oder verschieden sein kann und aliphatisch gesättigte organische Reste bedeutet,
R¹ gleiche oder verschiedene Alkylreste, die durch Ethersauerstoffatome substituiert sein können,
oder Wasserstoffatom bedeutet,
a 0, 1, 2 oder 3,
b 0, 1 oder 2,
und die Summe a + b nicht größer als 3 ist,
mit der Maßgabe, daß pro Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten (a) mit a + b = 0 vorhanden sind,
(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel

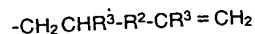
35



40

worin
R eine der obengenannten Bedeutung hat,
c 0, 1 oder 2 ist und
A einen Rest der Formel

45

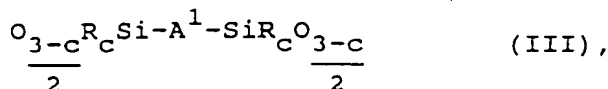


50

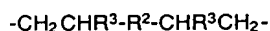
bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen und R³ Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet,
und

55

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



worin R und c eine der obengenannten Bedeutungen haben und A¹ einen Rest der Formel



bedeutet mit R² und R³ gleich der obengenannten Bedeutung.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'',2'''-Hexafluorisopropylrest und der Heptafluorisopropylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

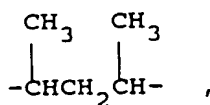
Beispiele für Reste R¹ sind die für Rest R gleich Alkylrest genannten Beispiele sowie der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R¹ um Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei der Methyl- und der Ethylrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Alkylreste R³ sind die für Rest R gleich Alkylrest genannten Beispiele.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R³ um Wasserstoffatom und Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei Wasserstoffatom besonders bevorzugt ist.

Beispiele für den Rest R² sind $-(\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_8-$, $-(\text{CH}_2)_{10}-$.



$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}_6\text{H}_4-$, wobei $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ und $-(\text{CH}_2)_6-$ bevorzugt und $-(\text{CH}_2)_2-$ besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Rest A sind der 4-Pentenyl-, 5-Hexenyl-, 7-Octenyl-, 9-Decenyl-, 5,9-Decadienyl- und der 13-Tetradecenylrest, wobei der 5-Hexenyl- und der 9-Decenylrest bevorzugt sind.

Beispiele für Rest A¹ sind der 1,5-Pentandiyl-, 1,6-Hexandiyl-, 1,8-Octandiyl-, 1,10-Decandiyl-, 1,10-Dec-5-endiyl- und der 1,14-Tetradecandiylrest, wobei der 1,6-Hexandiyl- und der 1,10-Decandiylrest bevorzugt sind.

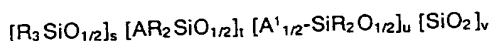
Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere haben den Vorteil, daß sie auch bei hohem durchschnittlichen Molekulargewicht mit aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstofflösemitteln und mit Polysiloxanen, insbesondere mit alkenylfunktionellen Siloxanen, wie z.B. alkenylfunktionellen Siloxancopolymeren gemäß der Anmeldung EP-A-0 523 660 (Wacker-Chemie GmbH), homogen mischbar sind. Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere den Vorteil, daß sie mit Silgebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen sehr schnell unlösliche Netzwerke bilden.

Vorzugsweise haben die 50 gewichtsprozentigen Lösungen der erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren in Toluol bei 25°C eine Viskosität von 1 bis 100 mm²/s, besonders bevorzugt 2 bis 10 mm²/s.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren bestehen vorzugsweise aus SiO₂-Einheiten (Q-Einheiten) und R₃SiO_{1/2}-, AR₂SiO_{1/2}- sowie O_{1/2}R₂Si-A¹-SiR₂O_{1/2}-Einheiten (M-Einheiten), wobei R, A und A¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben. Letztere Struktureinheit besteht in ihrer "Alkylen"-Funktion exakt aus einer Hälfte des symmetrischen Restes A¹. Definitionsgemäß sind daher zwei

solcher "Alkylen"-Funktionen zum Rest A' verknüpft, wobei A' einen Kohlenwasserstoffblock zwischen zwei Siliciumatomen darstellt.

Bei den erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren handelt es sich besonders bevorzugt um solche der Formel



mit einem Verhältnis $(s+t+u)/v$ von 0,5 bis 1,5. Das Verhältnis t/s beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,2, was eine sehr gute Vernetzungsfähigkeit mit Organosiloxanen, welche Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, bedingt. Der Kohlenwasserstoffbrückenanteil wird definiert durch den Quotienten $u/(s+t)$, welcher vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,2 liegt.

In den Siloxan-Einheiten (a) der Formel (I) ist b bevorzugt 0. Herstellungsbedingt können die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere jedoch geringe Mengen an Alkoxygruppen aus unvollständiger Hydrolyse und/oder Hydroxygruppen aus unvollständiger Kondensation enthalten. Vorzugsweise beträgt der Alkoxygehalt weniger als 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Siliciumatome im Siloxancopolymer, und der Hydroxygehalt weniger als 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Siloxancopolymer.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere je Molekül durchschnittlich mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel $AR_2SiO_{1/2}$.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe mindestens ein Silan der Formel



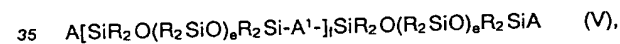
wobei

R die obengenannte Bedeutung hat,

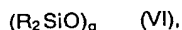
R⁴ gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet und

d 0, 1, 2 oder 3 ist,

und/oder dessen (Teil)hydrolysat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Silan der Formel (IV) mit d gleich 0 und/oder dessen Teilhydrolysat eingesetzt wird, und Organosiloxan der durchschnittlichen Formel



wobei R, A und A' die obengenannte Bedeutung haben, e gleich oder verschieden sein kann und 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet und f eine Zahl größer 0 und kleiner oder gleich 10 ist, sowie gegebenenfalls Organosiloxan der Formel



wobei R eine der obengenannten Bedeutungen hat und g eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 8, vorzugsweise 4 oder 5, ist, mit Wasser in Gegenwart von Säure sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen

umgesetzt werden und

in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen umgesetzt wird.

Bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens soll sich der Begriff "homogene Reaktionsmasse" auf die flüssige Phase beziehen und bei der Neutralisation entstandenes Salz unberücksichtigt lassen.

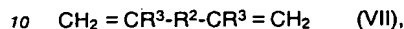
Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane der Formel (IV) sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Methyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, o,m,p-Tolyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, o,m,p-Tolyltriethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan und Trimethylethoxysilan, wobei Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, o,m,p-Tolyltriethoxysilan und Propyltriethoxysilan und/oder deren Teilhydrolysate bevorzugt und Tetraethoxysilan

und/oder dessen Teilhydrolysat besonders bevorzugt eingesetzt werden.

Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Teilhydrolysate von Silanen der allgemeinen Formel (IV) eingesetzt werden, sind solche mit durchschnittlich bis zu 15 Siliciumatomen pro Molekül bevorzugt.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Organosiloxan der Formel (V) ist e bevorzugt 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 0, und f durchschnittlich eine Zahl von bevorzugt 0,1 bis 3,0.

Erfindungsgemäß eingesetztes Organosiloxan der Formel (V) kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise nach dem in der oben zitierte Anmeldung EP-A-0 523 660 beschriebenen Verfahren durch Umsetzung von Dienen (1) der Formel



wobei R² und R³ die obengenannte Bedeutung haben,

mit α,ω -Dihydrogendiororganosiloxanen (2) in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3).

15 Beispiele für Diene (1) der Formel (VII) sind 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 1,11-Dodecadien, 1,13-Tetradecadien, 1,5,9-Decatrien, 3,5-Dimethyl-1,6-heptadien und 1,4-Divinylbenzol, wobei 1,5-Hexadien und 1,9-Decadien bevorzugt sind.

Beispiele für α,ω -Dihydrogendiororganosiloxane (2) sind 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ und $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$, wobei 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan bevorzugt ist.

20 Dien (1) wird dabei in solchen Mengen eingesetzt, daß aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organosiloxan (2) im Molverhältnis von vorzugsweise 1,5 : 1,0 bis 10 : 1,0, besonders bevorzugt 2,0 : 1,0 bis 4,0 : 1,0, vorliegt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren (3) können die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylendipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin.

Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1 000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 50 Gew.-ppm; jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Die Umsetzung von Dien (1) mit Hydrogensiloxan (2) wird vorzugsweise bei einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa (abs.) und bei einer Temperatur von bevorzugt 50 bis 150 °C, besonders bevorzugt 60 bis 120 °C, durchgeführt.

45 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als Organosiloxan der Formel (V) vorzugsweise die Umsetzungsprodukte aus 1,5-Hexadien und/oder 1,9-Decadien mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan eingesetzt.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Organosiloxane der Formel (VI) sind Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Dekamethylcyclopentasiloxan.

50 Vorteilhafterweise wird in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Gemisch aus Organosiloxan der Formel (V), insbesondere solches mit R gleich Methylrest, R² gleich Ethandylrest, R³ gleich Wasserstoffatom, e gleich 0 und f durchschnittlich 0,1 bis 3,0, und Silan der Formel (IV) mit d gleich 0 und/oder dessen Teilhydrolysat im Molverhältnis monofunktioneller zu tetrafunktioneller Einheiten von bevorzugt 0,5:1 bis 1,5:1,0 eingesetzt.

Bei den in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Säuren kann es sich um die gleichen Säuren handeln, die auch bisher zur Hydrolyse von Silanen mit Alkoxygruppen verwendet wurden. Beispiele für die in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Säuren sind HCl, HClO₄, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure sowie mehrprotonige Säuren, wie H₂SO₄, H₂SeO₄, H₃PO₄, H₃PO₃, Oxalsäure

re, Maleinsäure und Malonsäure. Bevorzugt wird in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mehrprotonige Säure, besonders bevorzugt H_2SO_4 und H_3PO_4 , insbesondere H_2SO_4 eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in der 1. Stufe Silan der Formel (IV) und/oder dessen Teilhydrolysat im Gemisch mit Organosiloxan der Formel (V) und gegebenenfalls Organosiloxan der Formel (VI) mit Wasser und Säure, insbesondere mehrprotoniger Säure, sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen zur Reaktion gebracht. Vorzugsweise wird anschließend die Säure in der homogenen Reaktionsmasse durch Basenzugabe zum Teil neutralisiert. Dabei wird Base vorzugsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß im Falle einer zweiprotonigen Säure mehr als 50 Gewichtsprozent aber weniger als 100 Gewichtsprozent, im Falle einer dreiprotonigen Säure mindestens 34 Gewichtsprozent aber weniger als 66 Gewichtsprozent an eingesetzter Säure neutralisiert werden. Vorteilhafterweise wird dann die bei der Hydrolyse entstandene Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung destillativ ganz oder teilweise entfernt.

Bei der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasser in Mengen von vorzugsweise 10 bis 30 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, eingesetzt.

In der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mehrprotonige Säure in Mengen von vorzugsweise 10 ppm (parts per million) bis 10 000 ppm, besonders bevorzugt von 100 ppm bis 5 000 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, eingesetzt.

Vorzugsweise liegt der pH-Wert der Reaktionsmasse in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vor der eventuellen Basenzugabe im Bereich von 0 bis 3, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2.

Zusätzlich können in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bis zu vorzugsweise 0,01 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, weitere Stoffe eingesetzt werden, wie zum Beispiel Polymerisationsinhibitoren, die die Homopolymerisation von olefinischen Einsatzstoffen, wie beispielsweise Organosiloxan der Formel (V), verhindern sollen.

Beispiele für gegebenenfalls eingesetzte Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, 4-Methoxyphenol, Brenzkatechin und BTH (2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol).

Vorzugsweise wird in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vor der destillativen Entfernung der entstandenen Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung so viel Base zugegeben, daß der pH-Wert im Bereich von 3,0 bis 6,5, besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 6,0, liegt.

Beispiele für Basen sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalisiliconate, wie Natriumsiliconat und Kaliumsiconat, Amine, wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und *n*-Butylamin, und Ammoniumverbindungen, wie etwa Tetramethylammoniumhydroxid, Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid und Benzyltrimethylammoniumhydroxid, wobei Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Methylamin, Ethylamin, Diethylamin und Benzyltrimethylammoniumhydroxid bevorzugt und Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Methylamin besonders bevorzugt sind.

Falls erwünscht, kann die Base im Gemisch mit Wasser und/oder einem polaren, wasserlöslichen organischen Lösungsmittel zugegeben werden. Die Verdünnung der Base darf jedoch nicht so hoch sein, daß die Basenzugabe zu einer Ausfällung des entstandenen Organopolysiloxanharzes führt.

Vorzugsweise wird in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens nach der eventuellen Basenzugabe Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung in dem Maße abdestilliert, daß die Reaktionsmasse homogen bleibt. Vorzugsweise wird bis zu 90 Gewichtsprozent Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung auf das Gesamtgewicht an entstandener Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung, destillativ entfernt.

Die Umsetzung der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 °C bis zur Siedetemperatur der Reaktionsmasse, besonders bevorzugt bei 60 °C bis zur Siedetemperatur der Reaktionsmasse, und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, d.h. einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa, durchgeführt. Die Destillation der Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung erfolgt vorzugsweise bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und dem Druck der umgebenden Atmosphäre.

Nach Beendigung der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die homogene Reaktionsmasse mit einer solchen Mengen an Base, die zur Erreichung einer basisch reagierenden Reaktionsmasse erforderlich ist, sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen versetzt und reagieren gelassen.

Vorzugsweise wird in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens soviel Base zugegeben, daß der pH-Wert im Bereich von 8,0 bis 14,0, bevorzugt von 9,0 bis 13,0, liegt. Es handelt sich dabei je nach eingesetzter Base im allgemeinen um Basenmengen im Bereich von 0,05 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 2. Stufe vor der Destillation.

Als Basen können in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle Basen eingesetzt werden, die auch in der 1. Stufe eingesetzt werden können, wobei vorzugsweise die gleiche Base wie in der 1. Stufe eingesetzt wird.

Falls erwünscht, kann die Base im Gemisch mit Wasser und/oder einem polaren, wasserlöslichen organischen Lösungsmittel zugegeben werden. Die Verdünnung der Base darf jedoch nicht so hoch sein, daß die Basenzugabe zu einer Ausfällung des entstandenen Organopolysiloxanharzes führt.

Bevorzugt wird in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserunlösliches organisches Lösungsmittel eingesetzt.

Unter dem Begriff wasserunlösliche organische Lösungsmittel sollen im folgenden organische Lösungsmittel verstanden werden, deren Löslichkeit bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre maximal 1 g Lösungsmittel pro Liter Wasser beträgt.

Beispiele für wasserunlösliche organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, die mit Wasser ein niedrig siedendes Azeotrop bilden, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, o,m,p-Xylol und Mesitylen, wobei Cyclohexan und Methylcyclohexan bevorzugt sind.

Falls in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserunlösliches organisches Lösungsmittel eingesetzt wird, wird dieses mindestens in einer solchen Menge verwendet, die zur Erhaltung einer homogenen Reaktionsmasse ausreicht. Bevorzugt werden dabei so viel Volumenteile an wasserunlöslichem organischen Lösungsmittel zugegeben, wie Alkohol und gegebenenfalls Wasser in der 1. Stufe abdestilliert wurden.

Beispiele für die in der 2. Stufe gegebenenfalls eingesetzten weiteren Stoffe sind Silane der Formel (IV), in denen die Reste R ganz oder zum Teil die Bedeutung von säureempfindlichen organischen Resten haben, wie beispielsweise 3-Aminopropyl-, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl- sowie Aminophenylreste.

Die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 50 °C und der Siedetemperatur der Reaktionsmasse, besonders bevorzugt zwischen 60 °C und der Siedetemperatur der Reaktionsmasse, und einem Druck der umgebenden Atmosphäre durchgeführt.

Bei der in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführten azeotropen Destillation werden das in der Reaktionsmischung enthaltene Wasser sowie die restliche Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung vollständig bzw. nahezu vollständig entfernt.

Mit der in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführten Destillation wird vorteilhafterweise sofort nach der Basenzugabe begonnen. Die Destillation ist zur Erzielung eines Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren mit hohem durchschnittlichen Molekulargewicht, welches Hydroxyl- bzw. R^4O -Gruppen nur in einem geringen Maße aufweist, notwendig.

Vorzugsweise wird nach Beendigung der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens die homogene Reaktionsmasse durch Zusatz einer mehrprotonigen Säure und/oder deren Salze durch Pufferung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8, bevorzugt 7, eingestellt, Wasser und gegebenenfalls noch vorhandene Verbindung R^4OH mit R^4 gleich der obengenannten Bedeutung abdestilliert und das ausgefallene Salz abfiltriert, wobei - falls erwünscht - bereits vor der Filtration ein Teil des gegebenenfalls vorhandenen wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels abdestilliert werden kann. In diesem Fall wird vorzugsweise vor der Filtration das wasserunlösliche organische Lösungsmittel in einer solchen Menge abdestilliert, daß ein Konzentrat mit einem Gehalt an Siloxanocopolymeren von 50 bis 80 Gewichtsprozent resultiert.

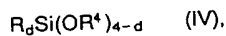
Bei dieser gegebenenfalls durchgeführten 3. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als mehrprotonige Säure bzw. deren Salze vorzugsweise Phosphorsäure, Alkalidihydrogenphosphate, Gemische aus Phosphorsäure und Alkaliorthophosphaten, Gemische aus Alkalidihydrogenphosphaten und Dialkalidihydrogenphosphaten sowie Gemische aus Alkalidihydrogenphosphaten und Alkaliorthophosphaten eingesetzt, wobei Phosphorsäure, Natriumdihydrogenphosphat und ein Gemisch aus Phosphorsäure und Natriumorthophosphat besonders bevorzugt sind.

Falls erwünscht, können in der gegebenenfalls durchgeführten 3. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens die mehrbasige Säure und/oder deren Salze in Form von wäßrigen Lösungen eingesetzt werden.

Die gegebenenfalls durchgeführte 3. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 50 °C und der Siedetemperatur der Reaktionsmasse, besonders bevorzugt zwischen 60 °C und der Siedetemperatur der Reaktionsmasse, und einem Druck der umgebenden Atmosphäre durchgeführt.

Nach Beendigung der gegebenenfalls durchgeführten 3. Stufe kann die erhaltene Reaktionsmasse, sofern sie wasserunlösliches organisches Lösungsmittel enthält, in einer 4. Stufe vom wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel befreit werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Organopolysiloxanharz besteht darin, daß in einer 1. Stufe mindestens ein Silan der Formel



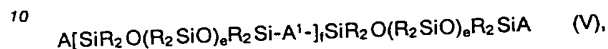
wobei

R die obengenannte Bedeutung hat,

5 R* gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet und

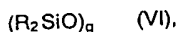
d 0, 1, 2 oder 3 ist,

und/oder dessen (Teil)hydrolysat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Silan der Formel (IV) mit d gleich 0 und/oder dessen Teilhydrolysat eingesetzt wird, und Organosiloxan der durchschnittlichen Formel



wobei R, A und A' die obengenannte Bedeutung haben, e 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist und f eine Zahl größer 0 und kleiner oder gleich 10 bedeutet,

15 sowie gegebenenfalls Organosiloxan der Formel



wobei R eine der obengenannten Bedeutung hat und g eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 8, vorzugsweise 20 4 oder 5, ist, mit Wasser in Gegenwart von mehrprotoniger Säure sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen umgesetzt werden, anschließend durch Basenzugabe die Säure zum Teil neutralisiert wird und dann die entstandene Verbindung R*OH zumindest zum Teil abdestilliert wird, in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base sowie wasserunlöslichem 25 organischen Lösungsmittel umgesetzt werden und Wasser sowie Verbindung R*OH abdestilliert werden, in einer 3. Stufe

die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit mehrprotoniger Säure und/oder deren Salze durch Pufferung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8 eingestellt wird, Wasser und gegebenenfalls noch vorhandene Verbindung R*OH abdestilliert wird und das ausgefallene Salz abfiltriert wird sowie

30 gegebenenfalls in einer 4. Stufe die in der 3. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse von wasserunlöslichem organischen Lösungsmittel befreit wird.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Silan der Formel (IV) mit d gleich 0, insbesondere Tetraethoxysilan, und/oder dessen Teilhydrolysat und Organosilo- 35 xan der Formel (V)

in einer 1. Stufe mit Wasser und mehrbasiger Säure, insbesondere Schwefelsäure, vermischt, erst bei 60°C, dann bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse, im Fall von Tetraethoxysilan und/oder dessen Teilhydrolysat 78°C, und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt, die erhaltene Reaktions- 40 masse mit Base zum Teil neutralisiert, und die Verbindung R*OH weitgehend destillativ entfernt,

in einer 2. Stufe die in der 1. Stufe erhaltene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base und einem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel, insbesondere Cyclohexan oder Methylcyclohexan, umge- setzt, gleichzeitig Wasser und Verbindung R*OH bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre azeotrop abdestilliert bis die Siedetemperatur des organischen Lösungsmittels erreicht ist, in einer 3. Stufe die in der 2. Stufe erhaltene basische Reaktionsmasse bei 60°C und einem Druck der umgebenden Atmosphäre mit 45 Phosphatpuffer auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8 eingestellt, Wasser und gegebenenfalls noch vorhan- dene Verbindung R*OH azeotrop abdestilliert und das ausgefallene Salz abfiltriert, wobei R* die obenge- nannte Bedeutung hat, sowie in einer 4. Stufe gegebenenfalls das wasserunlösliche organische Lösungsmit- tel entfernt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es sich bei den einzelnen Komponenten jeweils um eine 50 Art dieser Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten dieser Komponente handeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr einfach in der Durchführung und sehr gut reproduzierbar ist. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere haben den Vorteil, daß sie einen sehr niedrigen Anteil an Hydroxyl- und/oder Alkoxy- 55 gruppen besitzen.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere können wie die Si-gebunde- ne Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organo- polysiloxanen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren vernetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere auch mit Mercaptogruppen aufweisenden organischen Polymeren vernetzt werden. Dies kann thermisch, durch basische Katalyse, bevorzugt aber durch Bestrahlung nach Zusatz wirksamer Radikalinitiatoren erfolgen. Besonders bevorzugt wird jedoch die Elektronenbestrahlung durchgeführt, wobei ein Zusatz von Radikalini-

- 5 tiatoren unnötig ist.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Zusammensetzungen, die
- (A) erfindungsgemäßes, Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer,
 - (B) Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendes Organopolysiloxan und
 - (C) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysa-
- 10 tor
- enthalten.

Die die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden vernetzbaren Zusammensetzungen werden vorzugsweise zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen, z. B. zur Herstellung von Trennpapieren oder Trennfolien, verwendet.

- 15 Die Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien erfolgt nach dem off-line Verfahren oder dem in-line Verfahren. Beim off-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, dann, in einer darauffolgenden Stufe, gewöhnlich nach dem Aufwickeln des Trennpapiers auf eine Rolle und nach dem Lagern der Rolle, wird ein Klebstoffilm, der beispielsweise auf einem Etikettenfacepapier aufliegt, auf das beschichtete Papier aufgetragen und der Verbund wird dann
- 20 zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, der Siliconüberzug wird mit dem Klebstoff beschichtet, das Etikettenfacepapier wird dann auf den Klebstoff aufgetragen und der Verbund schließlich zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wurde gefunden, daß der Klebstoff, insbesondere wenn es sich um einen Acryklebstoff handelt, sich mit dem Siliconüberzug auf dem Trennpapier verbindet, wenn der Klebstoff auf das mit der Siliconzusammensetzung
- 25 beschichtete Trennpapier kurze Zeit nach der Vernetzung der Siliconzusammensetzung aufgetragen wird. Diese Bindung zwischen dem Siliconüberzug und dem Klebstoff wird beobachtet, wenn bei der Herstellung der Überzüge Vinylgruppen aufweisende Organopolysiloxane mit Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxanen im Überschuß vernetzt werden.

- Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Trennpapieren erlaubt aufgrund der sehr hohen Vernetzungsgeschwindigkeiten auch bei niedriger Temperatur den Einsatz eines geringen Prozentsatzes des Bestandteils (B) zur vollständigen Aushärtung von Klebstoffe abweisenden Überzügen. Der obengenannte Effekt tritt daher nicht oder nur vermindert auf.

- Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann eine oder mehrere Arten des erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren (A) allein oder in Kombination mit Alkenylgruppen-
- 35 aufweisenden Siloxanpolymeren eingesetzt werden.

Als Bestandteil (B) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxane verwendet werden, die bei allen bisher bekannten Zusammensetzungen aus Vinylgruppen aufweisendem Organopolysiloxan, Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendem Organopolysiloxan und Katalysator eingesetzt werden konnten.

- 40 Als Bestandteil (B) werden bevorzugt Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



wobei

- 50 R^5 gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,
- h 0 oder 1, durchschnittlich 0,005 bis 1,0,
- i 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1,0 bis 2,0, und
- die Summe $h+i$ nicht größer als 3 ist, verwendet.

- Beispiele für Organopolysiloxane (B) sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan-

und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

Vorzugsweise enthalten die Organopolysiloxane (B) mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome.

Organopolysiloxan (B) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 3, insbesondere 1 bis 2 Gramm pro Si-gebundenen Wasserstoffs je Mol Alkenylgruppe in den Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren (A) eingesetzt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysator (C) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Katalysatoren verwendet werden, die auch bei den bisher bekannten Zusammensetzungen zum Vernetzen von aliphatische Doppelbindungen enthaltenden Organopolysiloxanen mit Verbindungen, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

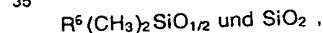
Katalysator (C) wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 10 bis 200 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht des Siloxanocopolymers (A) und Organopolysiloxans (B), eingesetzt.

Beispiele für weitere Bestandteile, die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mitverwendet werden können, sind die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (D), Mittel zur Einstellung der Trennkraft, Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

Als Inhibitoren (D) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten. Beispiele für Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Dialkylmaleinate, Alkylthioharnstoffe, Methylethylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25 °C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung, wie 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, eine Mischung aus Dialkylmaleinat und Vinylacetat und Maleinsäuremonoester.

Vorzugsweise wird der Inhibitor (D) in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxanocopolymere (A) und Organopolysiloxane (B), eingesetzt.

Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten, klebrige Stoffe abweisenden Überzügen sind Siliconharze aus Einheiten der Formel



sogenannte MQ-Harze, wobei R^6 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom, ein Methylrest, ein Vinylrest oder ein Rest A mit A gleich der obengenannten Bedeutung ist. Das Molverhältnis von Einheiten der Formel $\text{R}^6(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ zu Einheiten der Formel SiO_2 beträgt vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxanocopolymere (A) und Organopolysiloxane (B), eingesetzt.

Die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel können die gleichen Lösungsmittel sein, die bei den bisher bekannten Zusammensetzungen aus Si-gebundene Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen und die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysator verwendet werden konnten. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Benzine, z. B. Alkangemische mit einem Siedebereich von 80 °C bis 110 °C bei 1012 mbar (abs.), n-Heptan, Benzol, Toluol und Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methylenchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butylether, Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methylethylketon und Cyclohexanon.

Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymere (A), eingesetzt.

Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (C) dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 50 °C bis 150 °C. Ein Vorteil bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, daß eine rasche Vernetzung schon

bei niedrigen Temperaturen erzielt wird. Für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht oder durch Bestrahlen mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als Ultraviolettlicht wird üblicherweise solches mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt emittieren.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Bei den klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck fester Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststoffen, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Glasfasern, keramischen Gegenständen, Glas, Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere, einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m², ungeleimte Papiere, Papiere mit niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglätzzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendigen Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden, unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere, handeln. Auch die Pappen können hoch- oder minderwertig sein.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck-, und Mittläuferpapieren, einschließlich Mittläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck-, und Mittläuferpappen, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z. B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das bzw. die für Lagerung und/oder Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch, Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt ist bzw. sind.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten "Transfer-Verfahren".

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als auch nach dem in-line Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben den Vorteil, daß die darin enthaltenen erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren auch bei niedriger Temperatur hohe Vernetzungsgeschwindigkeiten ermöglichen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur also bei etwa 20 °C bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25 °C beziehen.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 185 g (1,14 Mol) Hexamethyldisiloxan, 57 g (0,14 Mol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{0,5}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, 450 g Tetraethoxysilan mit einem 40-%igem SiO_2 -Anteil (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "TES 40" bei der Wacker-Chemie GmbH, München; entspricht 3,00 Mol SiO_2 -Einheiten), 125 g Wasser und 16 g 10-%iger H_2SO_4 in Wasser wird für eine Dauer von 1 Stunde bei einer Temperatur von 60°C und anschließend 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 78°C unter Rückfluß erhitzt. Insgesamt werden 2,70 Mol an monofunktionellen Einheiten (2,28 Mol Trimethylsiloxo-, 0,28 Mol 5-Hexenyl-dimethylsiloxo- und 0,14 Mol verbrückende $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$ -Einheiten) eingesetzt, das M:Q-Verhaltis beträgt somit 0,90.

Das Reaktionsgemisch wird mit 10 g 10-%iger NaOH in Wasser versetzt und danach werden im Verlauf von 1 Stunde 340 g Destillat abgenommen. Die Reaktionsmasse wird anschließend mit 400 ml Cyclohexan und 6 g 10-%iger NaOH in Wasser versetzt und danach werden 80 g Wasser/Ethanolgemisch während einer Dauer von 1 - 2 Stunden bis zum Erreichen einer Kopftemperatur von 80°C azeotrop abdestilliert. Im Anschluß daran wird das mit Ausnahme von ausgefallenem Natriumsulfat homogene Reaktionsgemisch mit 6 g H_3PO_4 (85% in Wasser) angesäuert, für eine Dauer von 1 Stunde bei 60°C gerührt, anschließend mit 100 g 15 %iger $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Wasser versetzt und weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt. Danach werden während einer Dauer von 60-90 Minuten 95 g Wasser/Ethanolgemisch bis zum Erreichen einer Kopftemperatur von 80°C azeotrop abdestilliert und weitere 100 ml Cyclohexan destillativ entfernt.

Nach Abtrennung ausgefallener Natriumsalze der verwendeten Säuren durch Filtration werden 650 g einer 62 %igen, neutralen Harzlösung in Cyclohexan erhalten. Der Gehalt an Restethoxygruppen im Harz beträgt 3,9 Molprozent bezogen auf Gesamtsilicium. Die Ausbeute an Alkenylgruppen aufweisendem, harzartigem Siloxanocopolymeren liegt somit bei 95% der Theorie. Die Viskosität einer 50%igen Lösung dieses Siloxanocopolymeren in Cyclohexan beträgt 6,0 cSt.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 angegebene Arbeitsweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von der Eduktmischung aus Beispiel 1 von einer Mischung aus 179 g (1,10 Mol) Hexamethyldisiloxan, 64,5 g (0,14 Mol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{0,75}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, 450 g Tetraethoxysilan mit einem 40%igen SiO_2 -Anteil (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung TES 40 bei der Wacker-Chemie GmbH, München; entspricht 3,00 Mol SiO_2 -Einheiten), 125 g Wasser und 16 g 10 %iger H_2SO_4 in Wasser ausgegangen wird. Insgesamt werden wiederum 2,70 Mol an monofunktionellen Einheiten (2,21 Mol Trimethylsiloxo-, 0,28 Mol 5-Hexenyl-dimethylsiloxo- und 0,21 Mol verbrückende $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$ -Einheiten) eingesetzt; das M:Q-Verhaltis beträgt somit wiederum 0,90, wobei der molare Anteil an verbrückend wirkenden monofunktionellen Einheiten erhöht und der molare Anteil an monofunktionellen Trimethylsiloxo-Einheiten in gleichem Maße herabgesetzt wird.

Nach Filtration werden 640 g einer 63 %igen, neutralen Harzlösung in Cyclohexan erhalten. Der Gehalt an Restethoxygruppen im Harz beträgt 4,3 Molprozent bezogen auf Gesamtsilicium. Die Ausbeute an Alkenylgruppen aufweisendem, harzartigen Siloxanocopolymeren liegt somit bei 94% der Theorie. Die Viskosität einer 50%igen Lösung dieses Siloxanocopolymeren in Cyclohexan beträgt 7,8 cSt.

Vergleichsbeispiel 1

Die in Beispiel 1 angegebene Arbeitsweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von der Eduktmischung aus Beispiel 1 von einer Mischung aus 196 g (1,21 Mol) Hexamethyldisiloxan, 41,7 g (0,14 Mol) 1,3-Bis(5-hexenyl)tetramethyldisiloxan, 450 g Tetraethoxysilan mit einem 40%igen SiO_2 -Anteil (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung TES 40 bei der Wacker-Chemie GmbH, München; entspricht 3,00 Mol SiO_2 -Einheiten), 125 g Wasser und 16 g 10-%iger H_2SO_4 in Wasser ausgegangen wird. Insgesamt werden wiederum 2,70 Mol an monofunktionellen Einheiten (2,42 Mol Trimethylsiloxo- und 0,28 Mol 5-Hexenyl-dimethylsiloxo-einheiten) eingesetzt; das M:Q-Verhaltis beträgt wiederum 0,90, wobei hier keine verbrückend wirkenden monofunktionellen Einheiten eingesetzt werden. Nach Filtration werden 640 g einer 62%igen, neutralen Harzlösung in Cyclohexan erhalten. Der Gehalt an Restethoxygruppen im Organopolysiloxanharz beträgt 3,3 Molprozent bezogen auf Gesamtsilicium. Die Ausbeute an Organopolysiloxanharz liegt somit bei 94% der Theorie. Die Viskosität einer 50%igen Lösung des Organopolysiloxanharzes in Cyclohexan beträgt 4,0 cSt.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 242 g (1,49 Mol) Hexamethyldisiloxan, 78 g (0,14 Mol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, 450 g Tetraethoxysilan mit einem 40 %igen SiO_2 -Anteil (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung TES 40 bei der Wacker-Chemie GmbH, München; entspricht 3,00 Mol SiO_2 -Einheiten), 110 g Wasser und 33 g 10%iger H_2SO_4 in Wasser wird für eine Dauer von 1 Stunde bei einer Temperatur von 60 °C und anschließend 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 78 °C unter Rückfluß erhitzt. Insgesamt werden 3,60 Mol an monofunktionellen Einheiten (2,98 Mol Trimethylsiloxyl-, 0,28 Mol 5-Hexenyl-dimethylsiloxyl- und 0,34 Mol verbrückende $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$ -Einheiten) eingesetzt, das M:Q-Verhaltis beträgt somit 1,20. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 g 10-%iger NaOH in Wasser versetzt und danach werden im Verlauf von 1 Stunde 330 g Destillat abgenommen. Die Reaktionsmasse wird anschließend mit 500 ml Cyclohexan und 10 g 10-%iger NaOH in Wasser versetzt und danach werden 100 g Wasser/Ethanolgemisch während einer Dauer von 1 - 2 Stunden bis zum Erreichen einer Kopftemperatur von 80 °C azeotrop abdestilliert. Im Anschluß daran wird das mit Ausnahme von ausgefallenem Natriumsulfat homogene Reaktionsgemisch mit 6 g H_3PO_4 (85% in Wasser) angesäuert, für eine Dauer von 1 Stunde bei 60 °C gerührt, anschließend mit 100 g 15 %iger $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Wasser versetzt und weitere 15 Minuten bei 60 °C gerührt. Danach werden während einer Dauer von 60-90 Minuten 100 g Wasser/Ethanolgemisch bis zum Erreichen einer Kopftemperatur von 80 °C azeotrop abdestilliert und weitere 100 ml Cyclohexan destillativ entfernt.

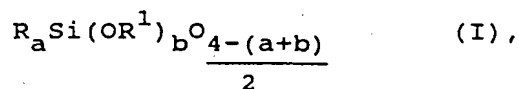
Nach Filtration werden 790 g einer 60%igen, neutralen Harzlösung in Cyclohexan erhalten. Der Gehalt an Restethoxygruppen im Harz beträgt 3,8 Molprozent bezogen auf Gesamtsilicium. Die Ausbeute an Alkenylgruppen aufweisendem, harzartigem Siloxancopolymeren liegt somit bei 94% der Theorie. Die Viskosität einer 50%igen Lösung dieses Siloxancopolymeren in Cyclohexan beträgt 4,2 cSt.

Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 3 angegebene Arbeitsweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle der Eduktmischung aus Beispiel 3 von einer Mischung aus 269 g (1,66 Mol) Hexamethyldisiloxan, 41,7 g (0,14 Mol) 1,3-Bis(5-hexenyl)tetramethyldisiloxan, 450 g Tetraethoxysilan mit einem 40%igen SiO_2 -Anteil (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung TES 40 bei der Wacker-Chemie GmbH, München; entspricht 3,00 Mol SiO_2 -Einheiten), 110 g Wasser und 33 g 10%iger H_2SO_4 in Wasser ausgegangen wird. Insgesamt werden wie in Beispiel 3, 3,60 Mol an monofunktionellen Einheiten (3,32 Mol Trimethylsiloxyl- und 0,28 Mol 5-Hexenyl-dimethylsiloxyl-einheiten) eingesetzt; das M:Q-Verhaltis beträgt wiederum 1,20, wobei hier keine verbrückend wirkenden monofunktionellen Einheiten eingesetzt werden. Nach Filtration werden 770 g einer 61 %igen, neutralen Harzlösung in Cyclohexan erhalten. Der Gehalt an Restethoxygruppen im Organopolysiloxanharz beträgt 3,7 Molprozent bezogen auf Gesamtsilicium. Die Ausbeute an Organopolysiloxanharz liegt somit bei 95% der Theorie. Die Viskosität einer 50%igen Lösung des Organopolysiloxanharzes in Cyclohexan beträgt 3,2 cSt.

Patentansprüche

1. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere enthaltend
 - (a) Siloxaneinheiten der Formel



50

worin

R gleich oder verschieden sein kann und aliphatisch gesättigte, gegebenenfalls halogenierte organische Reste bedeutet,

R¹ gleiche oder verschiedene Alkylreste, die durch Ethersauerstoffatome substituiert sein können, oder Wasserstoffatom bedeutet,

55

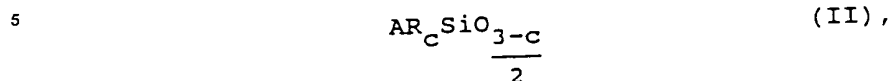
a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1 oder 2,

und die Summe a + b nicht größer als 3 ist,

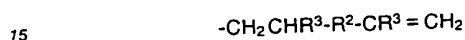
mit der Maßgabe, daß pro Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten (a) mit $a + b = 0$ vorhanden sind,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



10 worin

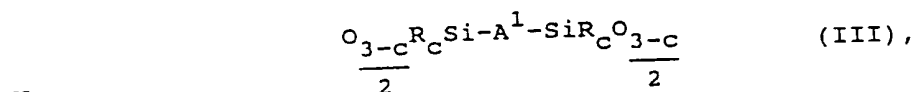
R eine der obengenannten Bedeutung hat,
c 0, 1 oder 2 ist und
A einen Rest der Formel



bedeutet, wobei R^2 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen und R^3 Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet,

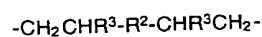
und

20 (c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



worin R und c eine der obengenannten Bedeutungen haben und
A¹ einen Rest der Formel

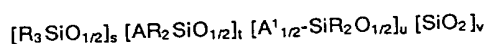
30



bedeutet mit R^2 und R^3 gleich der obengenannten Bedeutung.

35 2. Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus SiO_2 -Einheiten (Q-Einheiten) und $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ -, $\text{AR}_2\text{SiO}_{1/2}$ - sowie $\text{O}_{1/2}\text{R}_2\text{Si}-\text{A}^1-\text{SiR}_2\text{O}_{1/2}$ -Einheiten (M-Einheiten) bestehen, wobei R, A und A¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

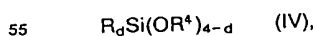
40 3. Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um solche der Formel



handeln mit einem Verhältnis $(s + t + u)/v$ von 0,5 bis 1,5.

45 4. Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $(s + t + u)/v$ 0,5 bis 1,5, das Verhältnis t/s 0,05 bis 0,2 und das Verhältnis $u/(s + t)$ 0,01 bis 0,2 beträgt.

50 5. Verfahren zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe mindestens ein Silan der Formel



wobei

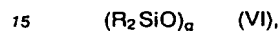
R gleich oder verschieden sein kann und aliphatisch gesättigte, gegebenenfalls halogenierte

organische Reste bedeutet,
 R^4 gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet und
 d 0, 1, 2 oder 3 ist,

5 und/oder dessen (Teil)hydrolysat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Silan der Formel (IV) mit d gleich 0 und/oder dessen Teilhydrolysat eingesetzt wird, und Organosiloxan der durchschnittlichen Formel



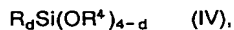
10 wobei R , A und A^1 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, e gleich oder verschieden sein kann und 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet und f eine Zahl größer 0 und kleiner oder gleich 10 ist, sowie gegebenenfalls Organosiloxan der Formel



wobei R gleich oder verschieden sein kann und aliphatisch gesättigte organische Reste bedeutet und g eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 8 ist, mit Wasser in Gegenwart von Säure sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen umgesetzt werden und
 20 in einer 2. Stufe die in der 1. Stufe erhaltene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen umgesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Organosiloxan der Formel (V) die
 25 Umsetzungsprodukte aus 1,5-Hexadien und/oder 1,9-Decadien mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan eingesetzt werden.

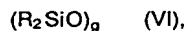
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß
 30 in einer 1. Stufe mindestens ein Silan der Formel



wobei R , R^4 und d die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben,
 35 und/oder dessen (Teil)hydrolysat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Silan der Formel (IV) mit d gleich 0 und/oder dessen Teilhydrolysat eingesetzt wird, und Organosiloxan der durchschnittlichen Formel



40 wobei R , A , A^1 , e und f die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben, sowie gegebenenfalls Organosiloxan der Formel



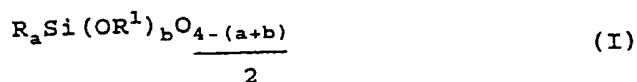
wobei R und g die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben, mit Wasser in Gegenwart von mehrprotoniger Säure sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen umgesetzt werden, anschließend durch Basenzugabe die Säure zum Teil neutralisiert wird und dann die entstandene Verbindung R^4OH zumindest zum Teil abdestilliert wird,
 50 in einer 2. Stufe die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base sowie wasserunlöslichem organischen Lösungsmittel umgesetzt wird und Wasser sowie Verbindung R^4OH abdestilliert werden, in einer 3. Stufe
 55 die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit mehrprotoniger Säure und/oder deren Salze durch Pufferung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8 eingestellt wird, Wasser und gegebenenfalls noch vorhandene Verbindung R^4OH abdestilliert wird und das ausgefallene Salz abfiltriert wird sowie

gegebenenfalls in einer 4. Stufe
die in der 3. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse von wasserunlöslichem organischen Lösungsmittel befreit wird.

8. Vernetzbare Zusammensetzungen, die
(A) Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder herstellbar nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7,
(B) Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendes Organopolysiloxan und
(C) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysator
enthalten.
9. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen.

Claims

1. Siloxane copolymer containing alkenyl groups, comprising
(a) siloxane units of the formula



in which

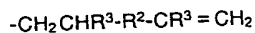
- R can be identical or different and denotes aliphatically saturated, if appropriate halogenated, organic radicals,
R¹ denotes identical or different alkyl radicals, which can be substituted by ether oxygen atoms, or hydrogen atom,
a is 0, 1, 2 or 3,
b is 0, 1 or 2
and the sum of a + b is not greater than 3,

with the proviso that at least two siloxane units (a) where a + b = 0 are present per molecule,
(b) per molecule, at least one siloxane unit of the formula



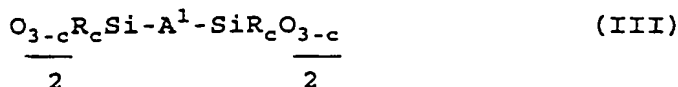
in which

- R has one of the abovementioned meaning [sic],
c is 0, 1 or 2 and
A denotes a radical of the formula

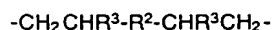


in which R² denotes a divalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms and R³ denotes a hydrogen atom or an alkyl radical,
and

(c) per molecule, on average at least one siloxane unit of the formula



in which R and c have one of the abovementioned meanings and A¹ denotes a radical of the formula



where R² and R³ have the abovementioned meaning.

2. Siloxane copolymer containing alkenyl groups according to Claim 1, characterized in that it comprises SiO₂ units (Q units) and R₃SiO_{1/2}, AR₂SiO_{1/2} and O_{1/2}R₂Si-A¹-SiR₂O_{1/2} units (M units), in which R, A and A¹ have the meaning given in Claim 1.

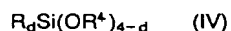
3. Siloxane copolymer containing alkenyl groups according to Claim 1 or 2, characterized in that it is a siloxane copolymer of the formula



with a ratio of (s + t + u)/v of 0.5 to 1.5.

4. Siloxane copolymer containing alkenyl groups according to Claim 3, characterized in that the ratio (s + t + u)/v is 0.5 to 1.5, the ratio t/s is 0.05 to 0.2 and the ratio u/(s + t) is 0.01 to 0.2.

5. Process for the preparation of a siloxane copolymer containing alkenyl groups, characterized in that in a 1st stage, at least one silane of the formula



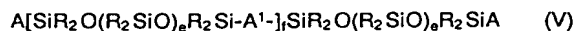
in which

R can be identical or different and denotes aliphatically saturated, if appropriate, halogenated organic radicals,

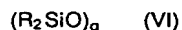
R⁴ can be identical or different and denotes an alkyl radical and

d is 0, 1, 2 or 3,

- and/or a (partial) hydrolysate thereof, with the proviso that at least one silane of the formula (IV) where d is 0 and/or a partial hydrolysate thereof is employed, and an organosiloxane of the average formula



- in which R, A and A¹ have the meaning given in Claim 1, e can be identical or different and denotes 0 or an integer from 1 to 100 and f is a number greater than 0 and less than or equal to 10, and if appropriate an organosiloxane of the formula



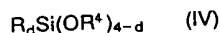
in which R can be identical or different and denotes aliphatically saturated organic radicals and g is an integer having a value from 3 to 8, are reacted with water in the presence of an acid and if appropriate other substances, and

in a 2nd stage

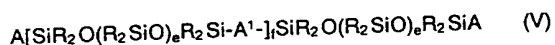
- the reaction mass obtained in the 1st stage is reacted in the presence of a base and if appropriate other substances.

6. Process according to Claim 5, characterized in that a reaction product of 1,5-hexadiene and/or 1,9-decadiene with 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane is employed as the organosiloxane of the formula (V).

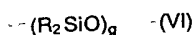
7. Process according to Claim 5 or 6, characterized in that
 5 in a 1st stage
 at least one silane of the formula



10 in which R, R^{*} and d have the meaning given in Claim 5, and/or a (partial) hydrolysate thereof, with the proviso that at least one silane of the formula (IV) where d is 0 and/or a partial hydrolysate thereof is employed, and an organosiloxane of the average formula



15 in which R, A, A', e and f have the meaning given in Claim 5, and if appropriate an organosiloxane of the formula



20 in which R and g have the meaning given in Claim 5, are reacted with water in the presence of a polyprotic acid and if appropriate other substances, the acid is then partly neutralized by addition of a base and at least some of the resulting compound R^{*}OH is subsequently distilled off,

25 in a 2nd stage
 the homogeneous reaction mass obtained in the 1st stage is reacted in the presence of a base and a water-insoluble organic solvent, and water and the compound R^{*}OH are distilled off,

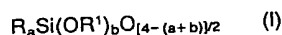
30 in a 3rd stage
 the homogeneous reaction mass obtained in the 2nd stage is brought to a pH of between 6 and 8 by buffering with a polyprotic acid and/or salts thereof, water and any compound R^{*}OH still present are distilled off and the salt which has precipitated is filtered off, and
 if appropriate, in a 4th stage
 the homogeneous reaction mass obtained in the 3rd stage is freed from water-insoluble organic solvent.

8. Crosslinkable composition which comprises
 35 (A) a siloxane copolymer containing alkenyl groups, according to one or more of Claims 1 to 4 or which can be prepared according to one or more of Claims 5 to 7,
 (B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen and
 (C) a catalyst which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond.

40 9. Use of a composition according to Claim 8 for the production of coatings which repel tacky substances.

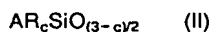
Revendications

1. Copolymères de siloxane comportant des groupes alcényle, contenant
 45 a) des motifs siloxane de formule



50 où
 les radicaux R peuvent être identiques ou différents et représentent des résidus organiques à saturation aliphatique,
 les radicaux R^{*} sont des résidus alkyle identiques ou différents, qui peuvent être substitués par des atomes d'oxygène d'éther, ou encore des atomes d'hydrogène,
 a vaut 0, 1, 2 ou 3,
 55 b vaut 0, 1 ou 2,
 et la somme a + b n'est pas supérieure à 3,
 du moment que l'on a par molécule au moins deux motifs siloxane (a) avec a + b = 0,

b) par molécule, au moins un motif siloxane de formule



où

R a l'une des significations données ci-dessus,

c vaut 0, 1 ou 2 et

A est un radical de formule

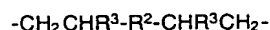


où R^2 est un radical hydrocarboné divalent de 1 à 25 atomes de carbone, et R^3 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et

c) par molécule, en moyenne au moins un motif siloxane de formule



où R et c ont l'une des significations données ci-dessus, et A^1 est un radical de formule



où R^2 et R^3 ont les significations données ci-dessus.

2. Copolymères de siloxane comportant des groupes alcényle selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de motifs SiO_2 (motifs Q) et de motifs $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{AR}_2\text{SiO}_{1/2}$ et $\text{O}_{1/2}\text{R}_2\text{Si}-\text{A}^1-\text{SiR}_2\text{O}_{1/2}$ (motifs M), où R, A et A^1 ont les significations données dans la revendication 1.

3. Copolymères de siloxane comportant des groupes alcényle selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'il s'agit de copolymères de formule

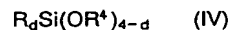


avec un rapport $(s+t+u)/v$ de 0,5 à 1,5.

4. Copolymères de siloxane comportant des groupes alcényle selon la revendication 3, caractérisés en ce que le rapport $(s+t+u)/v$ vaut de 0,5 à 1,5, le rapport t/s vaut de 0,05 à 0,2 et le rapport $u/(s+t)$ vaut de 0,01 à 0,2.

5. Procédé pour préparer des copolymères de siloxane comportant des groupes alcényle, caractérisé en ce que :

dans une première étape, on fait réagir avec l'eau, en présence d'un acide et éventuellement d'autres substances, un silane de formule



dans laquelle

les radicaux R peuvent être identiques ou différents et sont des résidus organiques à saturation aliphatique, éventuellement halogénés,

les radicaux R^* sont identiques ou différents, et représentent des résidus alkyle,

d vaut 0, 1, 2 ou 3,

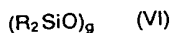
et/ou son hydrolysate (partiel), du moment qu'on utilise au moins un silane de formule (IV) dans laquelle d vaut 1 et/ou son hydrolysate partiel,

et un organosiloxane de formule moyenne



dans laquelle R, A et A^1 ont les significations données dans la revendication 1, les indices peuvent être identiques ou différents et valent 0 ou sont des nombres entiers de 1 à 100, et f est un nombre

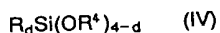
supérieur à 0 et inférieur ou égal à 10,
et éventuellement un organosiloxane de formule



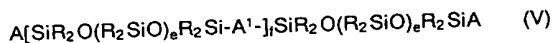
dans laquelle les radicaux R peuvent être identiques ou différents et représentent des résidus organiques à saturation aliphatique, et g est un nombre entier compris entre 3 et 8, et dans une deuxième étape, on fait réagir la masse réactionnelle obtenue dans la première étape, en présence d'une base et éventuellement d'autres substances.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise comme organosiloxanes de formule (V) les produits de la réaction du 1,5-hexadiène et/ou du 1,9-décadiène avec le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane.

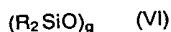
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que : dans une première étape, on fait réagir avec de l'eau, en présence d'un polyacide et éventuellement d'autres substances, au moins un silane de formule



dans laquelle R, R⁴ et d ont les significations données dans la revendication 5, et/ou son hydrolysate (partiel), du moment que l'on utilise au moins un silane de formule (IV) dans laquelle d vaut 0 et/ou son hydrolysate partiel, et un organosiloxane de formule moyenne



dans laquelle R, A, A¹, e et f ont les significations données dans la revendication 5, et éventuellement un organosiloxane de formule



dans laquelle R et g ont les significations données dans la revendication 5, puis, par addition d'une base, on procède à une neutralisation partielle de l'acide, puis on chasse au moins par distillation le composé obtenu R⁴OH ;

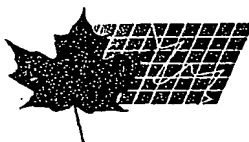
dans une deuxième étape, on fait réagir la masse réactionnelle homogène obtenue dans la première étape, en présence d'une base ainsi que d'un solvant organique insoluble dans l'eau, et on chasse par distillation l'eau et le composé R⁴OH,

dans une troisième étape, on ajuste à un pH compris entre 6 et 8, par un effet tampon, la masse réactionnelle homogène obtenue dans la deuxième étape, à l'aide d'un polyacide et/ou de ses sels, on chasse par distillation l'eau et le composé R⁴OH éventuellement encore présent, et on isole par filtration le sel précipité, et

éventuellement, dans une quatrième étape, on débarrasse des solvants organiques insolubles dans l'eau la masse réactionnelle homogène obtenue dans la troisième étape.

8. Compositions réticulables contenant :
A) un copolymère de siloxane comportant des groupes alcényle selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, ou pouvant être préparé selon l'une ou plusieurs des revendications 5 à 7,
B) un polyorganosiloxane comportant des atomes d'hydrogène liés à Si, et
C) un catalyseur favorisant la fixation, sur une double liaison aliphatique, des atomes d'hydrogène liés à Si.
9. Utilisation des compositions selon la revendication 8 pour réaliser des revêtements repoussant les substances adhésives.

OPIC
OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ
INTELLECTUELLE DU CANADA



CIPO
CANADIAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

Ottawa Hull K1A 0C9

(21) (A1)	2,112,933
(22)	1994/01/06
(43)	1994/07/15

(51) INTL.CL.⁵ C08G-077/20; C08L-083/05; C08L-083/07; C09D-183/05;
C09D-183/07

(19) (CA) APPLICATION FOR CANADIAN PATENT (12)

(54) Siloxane Copolymers Containing Alkenyl Groups, Their
Preparation and Their Use

(72) Herzig, Christian - Germany (Federal Republic of) ;
Geck, Michael - Germany (Federal Republic of) ;
Rengstl, Alfred - Germany (Federal Republic of) ;
Hockemeyer, Friedrich - Germany (Federal Republic of) ;
Oswaldbauer, Helmut - Germany (Federal Republic of) ;

(71) Wacker-Chemie GmbH - Germany (Federal Republic of) ;

(30) (DE) P 43 00 809.7 1993/01/14

(57) 9 Claims

5,088,6/85

Notice: This application is as filed and may therefore contain an
incomplete specification.



Industrie Canada Industry Canada

3488

Canada

2112933

**SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING ALKENYL GROUPS,
THEIR PREPARATION AND THEIR USE**

Abstract of the Disclosure

The present invention relates to siloxane copolymers containing alkenyl groups and a process for their preparation. The siloxane copolymers of the present invention can be used in cross-linkable compositions for the production of coatings which repel tacky substances, an example of which would include coatings for release papers or films.

2112933

Docket: WA 9253
Paper No. 1**SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING ALKENYL GROUPS,
THEIR PREPARATION AND THEIR USE**

5

Field of Invention

10

The present invention relates to resinous siloxane copolymers containing alkenyl groups and to a process for their preparation. The invention further relates to cross-linkable compositions which include a siloxane copolymer containing alkenyl groups, an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms and a catalyst, and to the use of the compositions.

Background of Invention

15

20

EP 217 333 B (Dow Corning Corp.; published on September 2, 1992) describes xylene-soluble, resinous copolymers which contain SiO₂, trimethylsiloxy and alkenyldimethylsiloxy units and are suitable for regulating separating forces with respect to adhesives. U.S. 4,123,604 (Dow Corning Corp., issued on October 31, 1978) describes the preparation of resinous siloxane copolymers using vinyldimethylsiloxy units. Both publications have the common feature that the molecular weight of the copolymers is determined by the ratio of monomeric siloxane units to quaternary siloxane units in the molecule.

Summary of Invention

25

The present invention relates to siloxane copolymers containing alkenyl groups, which include,
(a) siloxane units of the formula



2

2112933

in which

R can be identical or different and represents aliphatically saturated organic radicals,

R¹ represents identical or different alkyl radicals, which can be substituted by ether oxygen atoms, or a hydrogen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1 or 2

and the sum of a+b is not greater than 3, with the proviso that at least two siloxane units (a) where a+b=0 are present per molecule,

(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which

R is the same as above

c is 0, 1 or 2 and

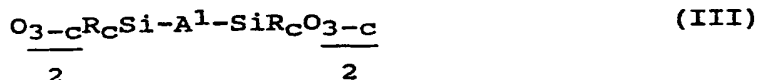
A represents a radical of the formula $-\text{CH}_2\text{CHR}^3-\text{R}^2-\text{CR}^3=\text{CH}_2$

in which

R² represents a divalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms and

R³ represents a hydrogen atom or an alkyl radical, and

(c) at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which

R and c are the same as above and

A¹ represents a radical of the formula $-\text{CH}_2\text{CHR}^3-\text{R}^2-\text{CHR}^3\text{CH}_2-$

where

R^2 and R^3 are the same as above.

Examples of radicals R are alkyl radicals, such as the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical; hexyl radicals, such as the n-hexyl radical; heptyl radicals, such as the n-heptyl radical; octyl radicals, such as the n-octyl radical and iso-octyl radicals, an example of which is the 2,2,4-trimethylpentyl radical; nonyl radicals, such as the n-nonyl radical; decyl radicals, such as the n-decyl radical; dodecyl radicals, such as the n-dodecyl radical; octa-decyl radicals, such as the n-octadecyl radical; and cycloalkyl radicals, such as cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl radicals, and methylcyclohexyl radicals.

Examples of halogenated radicals R are haloalkyl radicals, such as the 3,3,3-trifluoro-n-propyl radical, the 2,2,2,2',2',2'-hexafluoroisopropyl radical and the heptafluoroisopropyl radical.

The radical R is preferably an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, the methyl radical being preferred.

Examples of radicals R^1 are the examples mentioned for the alkyl radical R, and the methoxyethyl and ethoxyethyl radical.

The radical R^1 is preferably alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms, the methyl and ethyl radical being preferred.

Examples of alkyl radicals R^3 are the examples mentioned for the alkyl radical R.

The radical R^3 is preferably a hydrogen atom or alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms, the hydrogen atom being more preferred.

2112933

Examples of the radical R^2 are $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-$,
5 $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_{10}-$, $CH_3 \quad CH_3$
 $-CHCH_2CH-$,

$-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2CH_2-$ and $-C_6H_4-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-$ and $-(CH_2)_6-$
being preferred and $-(CH_2)_2-$ being particularly preferred.

Examples of the radical A are the 4-pentenyl, 5-hexenyl, 7-
octenyl, 9-decenyl, 5,9-decadienyl and 13-tetradecenyl radical,
the 5-hexenyl and the 9-decenyl radical being preferred.

10 Examples of the radical A^1 are the 1,5-pentanediy1, 1,6-
hexanediy1, 1,8-octanediy1, 1,10-decanediy1, 1,10-dec-5-enediy1
and 1,14-tetradecanediy1 radical, the 1,6-hexanediy1 and the 1,10-
decanediy1 radical being preferred.

15 The siloxane copolymers according to the invention containing
alkenyl groups have the advantage that even at a high average
molecular weight they are homogeneously miscible with aromatic and
aliphatic hydrocarbon solvents and with polysiloxanes, in particu-
lar with siloxanes having alkenyl functional groups, such as,
siloxane copolymers having alkenyl functional groups according to
the German application P 41 23 423.5 (Wacker-Chemie GmbH; filed on
20 July 15, 1991; corresponding U.S. 5,241,034, issued on August 31,
1993). The siloxane copolymers according to the present invention
have the advantage that they very rapidly form insoluble networks
with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen.

25 According to the invention, 50% by weight solution of the
siloxane copolymers containing alkenyl groups in toluene has a
viscosity of 1 to 100 mm²/s, at 25°C or preferably 2 to 10 mm²/s.

The siloxane copolymers according to the invention containing
alkenyl groups preferably comprise SiO₂ units (Q units) and
R₃SiO_{1/2}, AR₂SiO_{1/2} and O_{1/2}R₂Si-A¹-SiR₂O_{1/2} units (M units), in

2112933

which R, A and A¹ have the meaning shown above. In its "alkylene" function, the last structural unit consists of one half of the symmetric radical A¹. According to the definition, two such "alkylene" functions are therefore linked to give the radical A¹, which represents a hydrocarbon block between two silicon atoms.

The siloxane copolymers containing alkenyl groups are preferably those of the formula $[R_3SiO_{1/2}]_s [AR_2SiO_{1/2}]_t [A^{1/2}-SiR_2O_{1/2}]_u [SiO_2]_v$ with a ratio of $(s+t+u)/v$ of 0.5 to 1.5. The ratio t/s is preferably 0.05 to 0.2, which results in a very good cross-linking capacity with organosiloxanes which contain Si-bonded hydrogen. The hydrocarbon bridge content is defined by the quotient $u/(s+t)$, which is preferably in the range of from 0.01 to 0.2.

In the siloxane units (a) of the formula (I), b is preferably 0. Because of their preparation, the siloxane copolymers containing alkenyl groups can contain small amounts of alkoxy groups from incomplete hydrolysis and/or hydroxyl groups from incomplete condensation. Preferably, the alkoxy content is less than 5 mole percent, based on the total of all the silicon atoms in the siloxane copolymer, and the hydroxyl content is less than 0.5% by weight, based on the total weight of the siloxane copolymer.

The siloxane copolymers according to the invention containing alkenyl groups comprise on the average of at least two siloxane units of the formula $AR_2SiO_{1/2}$ per molecule.

The invention further relates to a process for the preparation of siloxane copolymers containing alkenyl groups, which comprises in a first stage, reacting at least one silane of the formula



in which

2112933

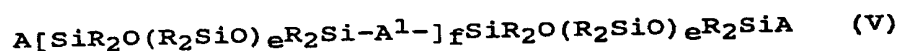
R has the above meaning,

R⁴ can be identical or different and represents an alkyl radical and

d is 0, 1, 2 or 3, and/or a partial hydrolyzate thereof,

with the proviso that at least one silane of the formula (IV)

where d is 0 and/or a partial hydrolyzate thereof is employed, and an organosiloxane of the formula



in which R, A and A¹ have the above meaning,

e can be identical or different and represents 0 or an integer of from 1 to 100 and

f is a number greater than 0 and less than or equal to 10, and optionally, an organosiloxane of the formula



in which

R has the one of the above meanings and

g is an integer having a value of from 3 to 8, preferably 4 or 5,

with water in the presence of an acid and optionally other substances, and in a second stage reacting the reaction mass obtained in the first stage in the presence of a base and optionally other substances.

The term "homogeneous reaction mass" in the description of the process is intended to relate to the liquid phase and to ignore salt formed during the neutralization.

Examples of the silanes of the formula (IV) employed in the process according to the invention are tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetra-n-propoxysilane, methyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, o-, m- and p-tolyltrimethoxysilane, pro-

pyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, 3-mercaptopropyltriethoxysilane, 3-chloropropyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane, o-, m- and p-tolyltriethoxysilane, propyltrimethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, dimethyldimethoxysilane and trimethyl-
 5 ethoxysilane, tetraethoxysilane, methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane, o-, m- and p-tolyltriethoxysilane and propyltriethoxysilane and/or partial hydrolyzates thereof preferably being employed and tetraethoxysilane and/or a partial hydrolyzate thereof being preferably employed.

10 If partial hydrolyzates of silanes of the general formula (IV) are employed in the process according to the invention, those having an average of up to 15 silicon atoms per molecule are preferred.

15 In the organosiloxane of the formula (V) employed according to the invention, e is preferably 0 or an integer of from 1 to 10, preferably 0, and f is on average a number of from preferably 0.1 to 3.0.

20 The organosiloxane of the formula (V) employed according to the invention can be prepared by known processes, for example, by the process described in the German application P 41 23 423.5 (corresponding U.S. 5,241,034) cited above, by reaction of dienes (1) of the formula



in which

25 R^2 and R^3 have the above meaning, with α,ω -dihydrodiorganosiloxanes (2) in the presence of a catalyst (3) which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond.

30 Examples of dienes (1) of the formula (VII) are 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 1,7-octadiene, 1,9-decadiene, 1,11-dodecadiene, 1,13-tetradecadiene, 1,5,9-decatriene, 3,5-dimethyl-1,6-

2112933

heptadiene and 1,4-divinylbenzene, 1,5-hexadiene and 1,9-decadiene being preferred.

Examples of α, ω -dihydrodiorganosiloxanes (2) are 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_8(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ and
5 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{50}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$, 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane being preferred.

The diene (1) is employed in amounts such that the aliphatic double bond in the organic compound (1) is present in a molar ratio to the Si-bonded hydrogen in the organosiloxane (2) of
10 preferably 1.5:1.0 to 10:1.0, more preferably 2.0:1.0 to 4.0:1.0.

Catalysts (3) which promote addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond and which can be employed are the same catalysts which it has also been possible to employ to date for promoting addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic
15 double bond. The catalysts (3) are preferably a metal from the platinum metals group or a compound or a complex from the platinum metals group. Examples of such catalysts are metallic and finely divided platinum, which can be on supports, such as silicon dioxide, aluminum oxide or activated charcoal, and compounds or complexes of platinum, such as platinum halides, for example PtCl_4 ,
20 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, platinum-olefin complexes, platinum-alcohol complexes, platinum-alcoholate complexes, platinum-ether complexes, platinum-aldehyde complexes, platinum-ketone complexes, including reaction products of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and cyclohexanone,
25 platinum-vinylsiloxane complexes, such as platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complexes with or without a content of detectable inorganically bonded halogen, bis-(gamma-picoline)-platinum dichloride, trimethylenedipyridineplatinum dichloride, dicyclopentadieneplatinum dichloride, dimethyl sulfoxide-ethylene-platinum(II) dichloride, cyclooctadiene-platinum dichloride,
30

norbornadieneplatinum dichloride, gamma-picoline-platinum dichloride, cyclopentadiene-platinum dichloride and reaction products of platinum tetrachloride with an olefin and primary amine or secondary amine or primary and secondary amine, such as the reaction product of platinum tetrachloride dissolved in 1-octene with sec-butylamine.

The catalyst (3) is preferably employed in amounts of 0.5 to 1000 ppm by weight (parts per million), preferably in amounts of 2 to 50 ppm by weight, in each case calculated as elemental platinum based on the total weight of organic compound (1) and organopolysiloxane (2).

The reaction of the diene (1) with the hydridosiloxane (2) is preferably carried out under a pressure of between 900 and 1100 hPa (absolute) and at a temperature of preferably 50 to 150°C, more preferably 60 to 120°C.

The reaction products of 1,5-hexadiene and/or 1,9-decadiene with 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane are preferably employed as the organosiloxane of the formula (V) in the process according to the invention.

Examples of the organosiloxanes of the formula (VI) employed in the process according to the invention optionally are hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane.

A mixture of organosiloxane of the formula (V), in particular one where R is the methyl radical, R^2 is the ethanediyl radical, R^3 is a hydrogen atom, e is 0 and f is on the average of 0.1 to 3.0, and a silane of the formula (IV) where d is 0, and/or a partial hydrolyzate thereof, in a molar ratio of monofunctional to tetrafunctional units of preferably 0.5:1 to 1.5:1.0 is advantage-

ously employed in the first stage of the process according to the invention.

5 The acids employed in the first stage of the process according to the invention can be the same acids which have also been used to date for hydrolysis of silanes with alkoxy groups. Exam-
10 ples of the acids employed in the first stage of the process according to the invention are HCl, HClO₄, formic acid, acetic acid, propionic acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid and poly-protic acids, such as H₂SO₄, H₂SeO₄, H₃PO₄, H₃PO₃, oxalic acid, maleic acid and malonic acid. Preferably, a poly-protic acid, particularly H₂SO₄ and H₃PO₄, more particular H₂SO₄, is employed in the first stage of the process according to the invention.

15 In the first stage of the process according to the invention, a silane of the formula (IV) and/or a partial hydrolyzate thereof, as a mixture with an organosiloxane for the formula (V) and optionally an organosiloxane of the formula (VI), is reacted with water and an acid, in particular a poly-protic acid, and option-
20 ally other substances. The acid is then partly neutralized in the homogeneous reaction mass by addition of a base. The base is added here in an amount such that, in the case of a diprotic acid, more than 50% by weight but less than 100% by weight, and in the case of a tri-protic acid, at least 34% by weight but less than
25 66% by weight of the acid employed is neutralized. All or some of the compound R⁴OH, where R⁴ has the above meaning, formed during the hydrolysis is then advantageously removed by distillation.

Water is employed in the first stage of the process in amounts of preferably 10 to 30% by weight, more preferably 10 to

2112933

20% by weight, based on the total weight of the reaction mass of the first stage before the distillation.

5 The poly-protic acid is employed in the first stage of the process in amounts of preferably 10 ppm to 10,000 ppm, more preferably 100 ppm to 5000 ppm, based on the total weight of the reaction mass of the first stage before the distillation.

The pH of the reaction mass in the first stage of the process before any addition of base is preferably in the range of from 0 to 3, and more preferably in the range of from 1 to 2.

10 In addition, up to preferably 0.01% by weight, based on the total weight of the reaction mass of the first stage before distillation, of other substances, for example, polymerization inhibitors, which are intended to prevent homopolymerization of olefinic starting substances, for example, the organosiloxane of
15 the formula (V), can be employed in the first stage of the process according to the invention.

Examples of polymerization inhibitors which are employed optionally are hydroquinone, 4-methoxyphenol, pyrocatechol and BHT (2,6-di-t-butyl-4-methylphenol).

20 In the first stage of the process, before removal of the resulting compound R^4OH , where R^4 has the above meaning, by distillation, a base is added in an amount in which the pH is in the range of from 3.0 to 6.5, more preferably in the range of from 4.0 to 6.0.

25 Examples of bases are alkali metal hydroxides, such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, alkali metal siliconates, such as sodium silicate and potassium silicate, amines, such as methylamine, dimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine and n-butylamine, and ammonium compounds, such as, tetra-
30 methylammonium hydroxide, tetra-n-butylammonium hydroxide and

benzyltrimethylammonium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, methylamine, ethylamine, diethylamine and benzyltrimethylammonium hydroxide being preferred and sodium hydroxide, potassium hydroxide and methylamine being particularly preferred.

5 If desired, the base can be added as a mixture with water and/or a polar, water-soluble organic solvent. However, the dilution of the base should not be so high that the addition of the base leads to precipitation of the organopolysiloxane resin formed.

10 In the first stage of the process according to the invention, after any addition of a base, the compound R^4OH , where R^4 has the above meaning, is preferably distilled off at a rate such that the reaction mass remains homogeneous. Preferably, up to 90% by weight of the compound R^4OH , based on the total weight of the
15 compound R^4OH formed, where R^4 has the above meaning, is removed by distillation.

20 The reaction in the first stage of the process is preferably carried out at a temperature of 20°C up to the boiling point of the reaction mass, more preferably at 60°C up to the boiling point of the reaction mass, and under the pressure of the surrounding atmosphere, under a pressure of between 900 and 1100 hPa. Distillation of the compound R^4OH , where R^4 has the above meaning, is preferably carried out at the boiling point of the reaction mass under the pressure of the surrounding atmosphere.

25 When the first stage of the process according to the invention has ended, a base in an amount necessary to achieve a basic reaction mass and optionally other substances are added to the homogeneous reaction mass and the components are allowed to react.

2112933

The base is preferably added in the second stage of the process in an amount where the pH is in the range of from 8.0 to 14.0, preferably 9.0 to 13.0. The amount of base is generally in the range of from 0.05 to 1.0% by weight, based on the total weight of the reaction mass of the second stage before distillation, depending on the base employed.

Bases which can be employed in the second stage of the process are all the bases which can be employed in the first stage, preferably the same base as in the first stage being employed.

If desired, the base can be added as a mixture with water and/or a polar, water-soluble organic solvent. However, the dilution of the base should not be so high that addition of the base leads to precipitation of the organopolysiloxane resin formed.

A water-insoluble organic solvent is preferably employed in the second stage of the process.

The term water-insoluble organic solvent is intended to mean organic solvents which have a solubility at room temperature under the pressure of the surrounding atmosphere of not more than 1 g of solvent per liter of water.

Examples of water-insoluble organic solvents are hydrocarbons which form a low-boiling azeotrope with water, such as cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, o-, m- or p-xylene and mesitylene, cyclohexane and methylcyclohexane being preferred.

If a water-insoluble organic solvent is employed in the second stage of the process according to the invention, it is used in at least an amount which is sufficient to maintain a homogeneous reaction mass. Preferably, the water-insoluble organic solvent is added in the number of parts by volume of alcohol and,

2112933

optionally, water which have been distilled off in the first stage.

5 Examples of other substances employed optionally in the second stage are silanes of the formula (IV) in which all or some of the radicals R represent acid-sensitive organic radicals, such as, 3-aminopropyl, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl and aminophenyl radicals.

10 The second stage of the process according to the invention is preferably carried out at a temperature between 50°C and the boiling point of the reaction mass, more preferably between 60°C and the boiling point of the reaction mass, and under a pressure of the surrounding atmosphere.

15 The water contained in the reaction mixture and the residual compound R^4OH , where R^4 has the above meaning, are removed completely or virtually completely during the azeotropic distillation carried out in the second stage of the process.

20 The distillation carried out in the second stage of the process is advantageously started immediately after addition of the base. The distillation is necessary to achieve a siloxane copolymer of high average molecular weight containing alkenyl groups, which contains hydroxyl and R^4O groups to only a small extent.

25 Preferably, after the second stage of the process has ended, the homogeneous reaction mass is brought to a pH of between 6 and 8, preferably 7, by buffering by addition of a poly-protic acid and/or salts thereof. Water and any compound R^4OH , where R^4 has the above meaning, still present are distilled off and the salt which has precipitated is filtered off, it being possible, if
30 already to be distilled off before the filtration. In this case,

2112933

the water-insoluble organic solvent is preferably distilled off before the filtration in an amount such that a concentrate having a content of siloxane copolymers of 50 to 80% by weight results.

Phosphoric acid, alkali metal dihydrogenphosphates, mixtures of phosphoric acid and alkali metal orthophosphates, mixtures of alkali metal dihydrogenphosphates and dialkali metal hydrogenphosphates and mixtures of alkali metal dihydrogenphosphates and alkali metal orthophosphates are preferably employed as the polyprotic acid or salts thereof in this third stage of the process according to the invention which is to be carried out optionally, phosphoric acid, sodium dihydrogenphosphate and a mixture of phosphoric acid and sodium orthophosphate being particularly preferred.

The poly-protic acid and/or salts thereof can be employed in the form of aqueous solutions in the third stage of the process according to the invention which is to be carried out optionally.

The third stage of the process, if performed, is to be carried out at a temperature between 50°C and the boiling point of the reaction mass, more preferably between 60°C and the boiling point of the reaction mass, and under a pressure of the surrounding atmosphere.

When the third stage, if performed, is carried out the resulting reaction mass is freed from the water-insoluble organic solvent in a fourth stage, if it contains a water-insoluble organic solvent.

A preferred embodiment of the process according to the invention for the preparation of an organopolysiloxane resin contains a procedure in which

2112933

in a first stage,
at least one silane of the formula



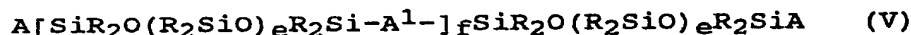
in which

5 R has the above meaning,

R^4 can be identical or different and represents an alkyl radical
and

d is 0, 1, 2 or 3, and/or a (partial) hydrolyzate thereof,
with the proviso that at least one silane of the formula (IV)

10 where d is 0 and/or a partial hydrolyzate thereof is employed, and
an organosiloxane of the average formula



in which R, A and A^1 have the above meaning,

e is 0 or an integer of from 1 to 100 and

15 f represents a number greater than 0 and less than or equal to
10, and

optionally, an organosiloxane of the formula



in which R has the above meaning and

20 g is an integer having a value of from 3 to 8, preferably 4 or
5,

are reacted with water in the presence of a poly-protic acid and
optionally other substances, the acid is then partially neutral-
ized by addition of a base and at least some of the resulting

25 compound R^4OH is subsequently distilled off,

in a second stage,

the homogeneous reaction mass obtained in the first stage is
reacted in the presence of a base and a water-insoluble organic
solvent, and water and the compound R^4OH are distilled off,

in a third stage,

the homogeneous reaction mass obtained in the second stage is brought to a pH of between 6 and 8 by buffering with a poly-protic acid and/or salts thereof, water and any compound R^4OH still present are distilled off and the salt which has precipitated is filtered off, and

optionally, in a fourth stage

the homogeneous reaction mass obtained in the third stage is freed from water-insoluble organic solvent.

In a preferred embodiment of the process according to the invention,

in a first stage,

a silane of the formula (IV) where d is 0, in particular tetraethoxysilane, and/or a partial hydrolyzate thereof and an organosiloxane of the formula (V) are mixed with water and a poly-protic acid, in particular sulfuric acid, first at 60°C and then at the boiling point of the reaction mass, in the case of tetraethoxysilane and/or a partial hydrolyzate thereof at 78°C, and under a pressure of between 900 and 1100 hPa, the resulting reaction mass is partially neutralized with a base and the compound R^4OH is largely removed by distillation,

in a second stage,

the reaction mass obtained in the first stage is reacted in the presence of a base and a water-insoluble organic solvent, in particular cyclohexane or methylcyclohexane, water and the compound R^4OH are simultaneously distilled off azeotropically under the pressure of the surrounding atmosphere, until the boiling point of the organic solvent is reached,

in a third stage,
the basic reaction mass obtained in the second stage is brought to
a pH of between 6 and 8 with a phosphate buffer at 60°C under a
pressure of the surrounding atmosphere, water and any compound
5 R^4OH still present are distilled off azeotropically and the salt
which has precipitated is filtered off, R^4 having the above mean-
ing, and
in a fourth stage,
the water-insoluble organic solvent if present is removed.

10 In the process according to the invention, the individual
components can be one type of these components or a mixture of at
least two types of these components.

The process has the advantage that it is very easy to carry
out and is readily reproducible. The siloxane copolymers con-
15 taining alkenyl groups prepared by the process according to the
invention have the advantage that they have a very low content of
hydroxyl and/or alkoxy groups.

20 The siloxane copolymers according to the invention containing
alkenyl groups, like the organopolysiloxanes containing Si-bonded
vinyl groups, can be cross-linked with organopolysiloxanes con-
taining Si-bonded hydrogen in the presence of hydrosilylation
catalysts.

25 The siloxane copolymers containing alkenyl groups can be
cross-linked with organic polymers containing mercapto groups.
This can be effected thermally, by basic catalysis, but preferably
by irradiation after addition of active free radical initiators.
However, irradiation with electrons is more preferably carried
out, addition of free radical initiators being unnecessary.

The invention further relates to cross-linkable compositions which comprise

- (A) a siloxane copolymer according to the invention containing alkenyl groups,
- 5 (B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen and
- (C) a catalyst which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond.

The cross-linkable compositions containing the siloxane copolymers according to the invention are preferably used for the
10 production of coatings which repel tacky substances, for example for the production of release papers or release films.

Self-adhesive materials laminated with the release paper are produced by the off-line process or the in-line process. In the off-line process, the silicon composition is applied to the paper
15 and cross-linked, and in a subsequent stage, usually after the release paper has been wound onto a roll and after the roll has been stored, an adhesive film, which lies on a label face paper, is applied to the coated paper and the laminate is then pressed together. In the in-line process, the silicone composition is
20 applied to the paper and cross-linked, the silicone coating is coated with the adhesive, the label face paper is then applied to the adhesive and the laminate is finally pressed together. In the in-line process, it has been found that the adhesive, especially if it is an acrylic adhesive, bonds to the silicone coating on the
25 release paper, if the adhesive is applied to the release paper coated with the silicone composition shortly after cross-linking of the silicone composition. This binding between the silicone coating and the adhesive is observed if, during production of the

2112933

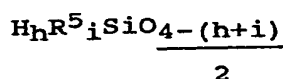
coatings, organopolysiloxanes containing vinyl groups are cross-linked with excess organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms.

Because of the very high cross-linking rates, the use of the compositions according to the invention for the production of release papers allows the use of a low percentage of constituent (B), even at a low temperature, for complete hardening of coatings which repel adhesives. The above mentioned effect therefore does not arise or arises to only a reduced extent.

One or more types of the siloxane copolymer (A) according to the invention containing alkenyl groups can be employed by themselves or in combination with siloxane polymers containing alkenyl groups in the compositions.

The same organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen which it has been possible to employ in all the compositions known to date of organopolysiloxane containing vinyl groups, organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen and catalyst can also be employed as constituent (B) in the compositions according to the invention.

Organopolysiloxanes containing units of the formula



(VIII)

12-16-93 He
p ds
Jey
Re

in which

R^5 can be identical or different and has a meaning given for R,
h is 0 or 1, on average of from 0.005 to 1.0,
i is 0, 1, 2 or 3, on average of from 1.0 to 2.0, and
the sum of h+i is not greater than 3, are preferably used a constituent (B).

Examples of organopolysiloxanes (B) are, in particular, copolymers of dimethylhydridosiloxane, methylhydridosiloxane, dimethylsiloxane and trimethylsiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane, dimethylhydridosiloxane and methylhydridosiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and methylhydridosiloxane units, copolymers of methylhydridosiloxane and trimethylsiloxane units, copolymers of methylhydridosiloxane, diphenylsiloxane and trimethylsiloxane units, copolymers of methylhydridosiloxane, dimethylhydridosiloxane and diphenylsiloxane units, copolymers of methylhydridosiloxane, phenylmethylsiloxane, trimethylsiloxane and/or dimethylhydridosiloxane units, copolymers of methylhydridosiloxane, dimethylsiloxane, diphenylsiloxane, trimethylsiloxane and/or dimethylhydridosiloxane units and copolymers of dimethylhydridosiloxane, trimethylsiloxane, phenylhydridosiloxane, dimethylsiloxane and/or phenylmethylsiloxane units.

The organopolysiloxanes (B) preferably contain at least three Si-bonded hydrogen atoms.

The organopolysiloxane (B) is preferably employed in amounts of from 0.5 to 3, in particular 1 to 2, gram atom(s) of Si-bonded hydrogen per mol of alkenyl group in the siloxane copolymers (A) containing alkenyl groups.

The same catalysts which have been employed for cross-linking organopolysiloxanes containing aliphatic double bonds with compounds containing Si-bonded hydrogen in the compositions known to date can also be used in the compositions according to the invention as the catalyst (C) which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond. The above mentioned catalysts (3) are preferably used as constituent (C).

2112933

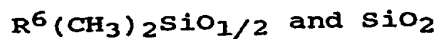
Catalyst (C) is preferably employed in amounts of 5 to 500 ppm by weight, in particular 10 to 200 ppm by weight, calculated as elemental platinum metal and based on the total weight of the siloxane copolymer (A) and organopolysiloxane (B).

5 Examples of other constituents which can be co-used in the compositions according to the invention are agents which delay addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond at room temperature, so-called inhibitors (D), agents for adjusting the separation force, solvents, adhesion promoters and pigments.

10 All the inhibitors which have also been possible to use to date for the same purpose can also be used as inhibitors (D) in the compositions according to the invention. Examples of inhibitors and 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, benzotriazole, dialkylformamide, dialkyl maleates, alkylthioureas, methyl ethyl
15 ketoxime, organic or organosilicon compounds having a boiling point of at least 25°C under 1012 mbar (absolute) and at least one aliphatic triple bond, such as 1-ethynylcyclohexan-1-ol, 2-methyl-3-butyne-2-ol, 3-methyl-1-pentyne-3-ol, 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol and 3,5-dimethyl-1-hexyne-3-ol, a mixture of diallyl maleate
20 and vinyl acetate and maleic acid monoesters.

 The inhibitor (D) is preferably employed in amounts of from 0.05 to 2% by weight, based on the total weight of siloxane copolymers (A) and organopolysiloxanes (B).

25 Examples of agents for adjusting the separation force of the coatings which repel tacky substances and are produced with the compositions according to the invention are silicone resins containing units of the formula



so-called MQ resins, in which R^6 can be identical or different and

2112933

is a hydrogen atom, a methyl radical, a vinyl radical or a radical A, where A has the above meaning. The molar ratio of units of the formula $R^6(CH_3)_2SiO_{1/2}$ to units of the formula SiO_2 is preferably from 0.6 to 2. The silicone resins are preferably employed in amounts of from 5 to 80% by weight, based on the total weight of siloxane copolymers (A) and organopolysiloxanes (B).

The solvents co-used in the compositions of the invention optionally can be the same solvents which have been possible to use in the compositions known to date of organopolysiloxanes containing Si-bonded vinyl groups, organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen and catalyst which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond. Examples of such solvents are petroleum spirit, for example alkane mixtures having a boiling range of from 80°C to 110°C under 1012 mbar (absolute), n-heptane, benzene, toluene and xylenes, halogenated alkanes having from 1 to 6 carbon atoms, such as methylene chloride, trichloroethylene and perchloroethylene, ethers, such as di-n-butyl ether, esters, such as ethyl acetate, and ketones, such as methyl ethyl ketone and cyclohexanone.

If organic solvents are co-used, they are expediently employed in amounts of from 10 to 95% by weight, based on the weight of siloxane copolymers (A) containing alkenyl groups.

Although the sequence for mixing constituents (A), (B), (C) and optionally (D) is not critical, it has proved appropriate in practice to add constituent (C) last to the mixture of the other constituents.

Cross-linking of the compositions according to the invention is preferably carried out at from 50°C to 150°C. One advantage of the compositions is that rapid cross-linking is already achieved

2112933

at low temperatures. Circulating air drying cabinets, heating channels, heated rolls, heated plates or heat rays in the infrared range are preferably used for cross-linking by heating.

5 The compositions according to the present invention can also be cross-linked by irradiation with ultraviolet light or by irradiation with UV and IR light, as well as by heating. The ultraviolet light used is usually that having a wave length of 253.7 nm. There are a large number of commercially available lamps which emit ultraviolet light having a wave length of from 200 to 400 nm and which preferentially emit ultraviolet light having a wave
10 length of 253.7 nm.

The compositions according to the present invention can be applied to the surfaces to be rendered repellent to tacky substances in any desired manner which is suitable for production of
15 coatings from liquid substances and is known in many cases, for example by dipping, brushing, pouring, spraying, rolling on, printing, for example by means of an offset gravure coating device, knife- or doctor blade-coating or by means of an air brush.

20 The surfaces to be rendered repellent to tacky substances which can be treated in the context of the invention can be surfaces of any desired substances which are solid at room temperature and under atmospheric pressure. Examples of such surfaces are those of paper, wood, cork and films of plastic, for example
25 polyethylene films or polypropylene films, woven and non-woven cloth of naturally occurring or synthetic fibers or glass fibers, ceramic objects, glass, metals, polyethylene-coated paper and board, including asbestos board. The above mentioned polyethylene can in each case by high pressure, medium pressure or low pressure
30 polyethylene. The paper can be low quality types of paper, such

2112933

as absorbent paper, including base kraft paper, i.e., paper which has not been pre-treated with chemicals and/or polymeric natural substances, having a weight of from 60 to 150 g/m², unsized paper, paper having a low degree of freeness, ligneous paper, non-satin-
5 ized or non-calendered paper, paper which is smooth on one side due to the use of a dry glazing cylinder during its production, without other expensive measures, and is therefore called "one-sided machine smooth paper", non-coated paper or paper produced from waste paper, or recycled paper. However, the paper to be
10 treated according to the invention can of course also be high quality types of paper, such as low-absorbent paper, sized paper, paper having a high degree of freeness, non-ligneous paper, calendered or satinized paper, glassine paper, parchment paper or pre-coated paper. The board can also be of high or low quality.

15 The compositions according to the invention are suitable, for example, for the production of release, covering and interleaving paper, including interleaving paper employed for the production of cast or decorative films or of foams, including those of polyurethane. The compositions are also suitable, for example, for
20 production of release, covering and interleaving board, films and cloths, for finishing the reverse of self-adhesive tapes or self-adhesive films or of the printed sides of self-adhesive labels. The compositions according to the invention are also suitable for finishing packaging material, such as packaging material of paper,
25 cardboard boxes, metal foils and drums, for example board, plastic, wood or iron, which is or are intended for storage and/or transportation of tacky goods, such as adhesives, sticky food-stuffs, for examples, cake, honey, sweets and meat, bitumen, asphalt, greased materials and crude rubber.

Another example of the present invention is the finishing of carriers for transferring pressure-sensitive adhesive layers in the so-called "transfer process".

5 The compositions according to the invention are suitable for production of the self-adhesive materials laminated with the release paper both by the off-line process and by the in-line process.

10 The compositions have the advantage that the siloxane copolymers according to the invention containing alkenyl groups which they contain allow high cross-linking rates even at a low temperature.

15 In the examples which follow, all the parts and percentages data relate to the weight, unless stated otherwise. Unless stated otherwise, the examples which follow are carried out under a pressure of the surrounding atmosphere under about 1000 hPa, and at room temperature at about 20°C, or at a temperature which is established when the reactants are brought together at room temperature without additional heating or cooling. All the viscosity data given in the examples are intended to relate to a temperature of 25°C.

20 **Example 1**

25 A mixture of 185 g (1.14 mole) of hexamethyldisiloxane, 57 g (0.14 mole) of $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{0.5}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, 450 g of tetraethoxysilane having an SiO_2 content of 40% (commercially obtainable under the name "TES" 40" from Wacker-Chemie GmbH, Munich; corresponds to 3.00 mole of SiO_2 units), 125 g of water and 16 g of 10% strength H_2SO_4 in water is heated under reflux at a temperature of 60°C for a period of 1 hour and then at a temperature of 78°C for 4 hours. A total of 2.70

2112933

moles of monofunctional units (2.28 moles of trimethylsiloxo, 0.28 mole of 5-hexenyl-dimethylsiloxo and 0.14 mole of bridging $-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2O_{1/2}$ -units) are employed, and the M:Q ratio is thus 0.90.

5 10 g of 10% strength NaOH in water are added to the reaction mixture, and 340 g of distillate are then removed in the course of 1 hour. 400 ml of cyclohexane and 6 g of 10% strength NaOH in water are then added to the reaction mass, and 80 g of a water/ethanol mixture are then distilled off
10 azeotropically for a period of 1 to 2 hours, until an overhead temperature of 80°C is reached. Thereafter, the reaction mixture, which is homogeneous except for the sodium sulfate which has precipitated, is acidified with 6 g of H_3PO_4 (85% strength in water) and stirred at 60°C for a
15 period of 1 hours, 100 g of 15% strength $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ solution in water are then added and the mixture is stirred at 60°C for a further 15 minutes. Thereafter, 95 g of a water/ethanol mixture are distilled off azeotropically for a period of 60 to 90 minutes until an overhead temperature of
20 80°C is reached, and a further 100 ml of cyclohexane are removed by distillation.

25 After the precipitated sodium salts of the acids used have been separated off by filtration, 650 g of a 62% strength neutral resin solution in cyclohexane are obtained. The content of residual ethoxy groups in the resin is 3.9 mole percent, based on the total silicon. The yield of resinous siloxane copolymer containing alkenyl groups is thus 95% of theory. The viscosity of a 50% strength solution of this siloxane copolymer in cyclohexane is 6.0 cSt.

Example 2

The procedure described in Example 1 is repeated with the modification that, instead of the starting material mixture of Example 1, a mixture of 179 g (1.10 moles) of hexamethyl-
disiloxane, 64.5 g (0.14 mole) of $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{0.75}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, 450 g
of tetraethoxysilane having an SiO_2 content of 40% (commercially obtainable under the name "TES 40" from Wacker-Chemie GmbH, Munich; corresponds to 3.00 moles of SiO_2 units), 125 g
of water and 16 g of 10% strength H_2SO_4 in water is used as the starting substance. In turn, 2.70 moles in total of monofunctional units (2.21 moles of trimethylsiloxy, 0.28 moles of 5-hexenyl-dimethylsiloxy and 0.21 mole of bridging $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$ units) are employed; the M:Q ratio is 0.90, the molar content of bridging monofunctional units being increased and the molar content of monofunctional trimethylsiloxy units being reduced to the same extent.

After filtration, 640 g of 63% strength neutral resin solution in cyclohexane are obtained. The content of residual ethoxy groups in the resin is 4.3 mole percent, based on the total silicon. The yield of resinous siloxane copolymer containing alkenyl groups is 94% of theory. The viscosity of a 50% strength solution of this siloxane copolymer in cyclohexane is 7.8 cSt.

Comparison Example 1

The procedure described in Example 1 is repeated with the modification that, instead of the starting material mixture of Example 1, a mixture of 196 g (1.21 moles) of hexamethyl-disiloxane, 41.7 g (0.14 mole) of 1,3-bis(5-hexenyl)tetramethyldisiloxane, 450 g of tetraethoxysilane having an SiO_2

2112933

content of 40% (commercially obtainable under the name "TES 40" from Wacker-Chemie GmbH, Munich; corresponds to 3.00 moles of SiO_2 units), 125 g of water and 16 g of 10% strength H_2SO_4 in water is used as the starting substance. In turn, 2.70 moles in total of monofunctional units (2.42 moles of trimethylsiloxy and 0.28 mole of 5-hexenyl-dimethylsiloxy units) are employed; the M:Q ratio is 0.90, no bridging monofunctional units being employed here. After filtration, 640 g of a 62% strength neutral resin solution in cyclohexane are obtained. The content of residual ethoxy groups in the organopolysiloxane resin is 3.3 mole percent, based on the total silicon. The yield of organopolysiloxane resin is thus 94% of theory. The viscosity of a 50% strength solution of the organopolysiloxane resin in cyclohexane is 4.0 cSt.

Example 3

A mixture of 242 g (1.49 moles) of hexamethyldisiloxane, 78 g (0.14 mole) of $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{1.2}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, 450 g of tetraethoxysilane having an SiO_2 content of 40% (commercially obtainable under the name "TES 40" from Wacker-Chemie GmbH, Munich; corresponds to 3.00 moles of SiO_2 units), 110 g of water and 33 g of 10% strength H_2SO_4 in water is heated under reflux at a temperature of 60°C for a period of 1 hour and then at a temperature of 78°C for 8 hours. 3.60 moles in total of monofunctional units (2.98 moles of trimethylsiloxy, 0.28 mole of 5-hexenyldimethylsiloxy and 0.34 mole of bridging $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$ units) are employed, and the M:Q ratio is thus 1.20. 20 g of 10% strength NaOH in water are added to the reaction mixture and 330 g of distillate are then removed in the course of 1 hour. 500 ml of cyclohexane

and 10 g of 10% strength NaOH in water are then added to the reaction mass, and 100 g of a water/ethanol mixture are subsequently distilled off azeotropically over a period of 1 to 2 hours, until an overhead temperature of 80°C is reached. Thereafter, the reaction mixture, which is homogeneous except for the sodium sulfate which has precipitated, is acidified with 6 g of H₃PO₄ (85% strength in water) and stirred at 60°C for a period of 1 hour, 100 g of 15% strength Na₃PO₄·12H₂O solution in water are then added and the mixture is stirred at 60°C for 15 minutes. Thereafter, 100 g of a water/ethanol mixture are distilled off azeotropically over a period of 60 to 90 minutes, until an overhead temperature of 80°C is reached, and an additional 100 ml of cyclohexane are removed by distillation.

After filtration, 790 g of a 60% strength neutral resin solution in cyclohexane are obtained. The content of residual ethoxy groups in the resin is 3.8 mole percent, based on the total silicon. The yield of resinous siloxane copolymer containing alkenyl groups is thus 94% of theory. The viscosity of a 50% strength solution of this siloxane copolymer in cyclohexane is 4.2 cSt.

Comparison Example 2

The procedure described in Example 3 is repeated with the modification that, instead of the starting material mixture of Example 3, a mixture of 269 g (1.66 moles) of hexamethyldisiloxane, 41.7 g (0.14 mole) of 1,3-bis(5-hexenyl)tetramethyldisiloxane, 450 g of tetraethoxysilane having an SiO₂ content of 40% (commercially obtainable under the name "TES 40"

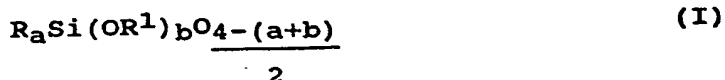
2112933

from Wacker-Chemie GmbH, Munich; corresponds to 3.00 moles of SiO₂ units), 110 g of water and 33 g of 10% strength H₂SO₄ in water is used as the starting substance. As in Example 3, 3.60 moles in total of monofunctional units (3.32 moles of trimethylsiloxyl and 0.28 mole of 5-hexenyl-dimethylsiloxyl units) are employed; the M:Q ratio is 1.20, no bridging monofunctional units being employed here. After filtration, 770 g of a 61% strength neutral resin solution in cyclohexane are obtained. The content of residual ethoxy groups in the organopolysiloxane resin is 3.7 mol percent, based on the total silicon. The yield of organopolysiloxane resin is thus 95% of theory. The viscosity of a 50% strength solution of the organopolysiloxane resin in cyclohexane is 3.2 cSt.

THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION IN WHICH AN EXCLUSIVE
PROPERTY OR PRIVILEGE IS CLAIMED ARE DEFINED AS FOLLOWS:

1. A siloxane copolymer containing alkenyl groups, comprising

(a) siloxane units of the formula



in which

R is identical or different and represents aliphatically saturated organic radicals,

R¹ is identical or different alkyl radicals, which can be substituted by ether oxygen atoms, or a hydrogen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1 or 2

wherein the sum of a+b is not greater than 3, and at least two siloxane units (a) where a+b=0 are present per molecule,

(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which

R is the same as above

c is 0, 1 or 2 and

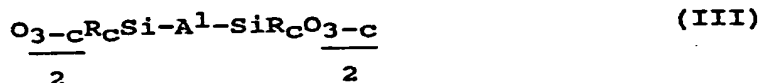
A represents a radical of the formula $-\text{CH}_2\text{CHR}^3-\text{R}^2-\text{CR}^3=\text{CH}_2$

in which

R² is a divalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms and

R³ is a hydrogen atom or an alkyl radical, and

(c) an average of at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which

R and c are the same as above and

A¹ represents a radical of the formula $-\text{CH}_2\text{CHR}^3-\text{R}^2-\text{CHR}^3\text{CH}_2-$

where

R² and R³ are the same as above.

2. The siloxane copolymer containing alkenyl groups as claimed in claim 1, containing SiO₂ units (Q units) and R₃SiO_{1/2}, AR₂SiO_{1/2} and O_{1/2} R₂Si-A¹-SiR₂O_{1/2} units (M units), in which R, A and A¹ have the meaning given in claim 1.
 3. The siloxane copolymer containing alkenyl groups as claimed in claim 1, having a siloxane copolymer of the formula $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]_s [\text{AR}_2\text{SiO}_{1/2}]_t [\text{A}^1_{1/2}-\text{SiR}_2\text{O}_{1/2}]_u [\text{SiO}_2]_v$ with a ratio of (s+t+u)/v of 0.5 to 1.5
 4. The siloxane copolymer containing alkenyl groups as claimed in claim 3, in which the ratio (s+t+u)/v is 0.5 to 1.5, the ratio t/s is 0.05 to 0.2 and the ratio u/(s+t) is 0.01 to 0.2.
5. A process for the preparation of a siloxane copolymer containing alkenyl groups, comprising reacting at least one silane of the formula



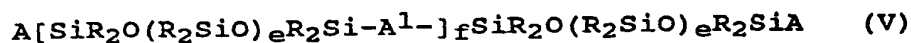
in which

R is identical or different and represents aliphatically saturated organic radicals,

R⁴ is identical or different and represents an alkyl radical and

d is 0, 1, 2 or 3, and/or a partial hydrolyzate thereof, with the proviso that at least one silane of the formula (IV) where d is 0 and/or a partial hydrolyzate thereof is employed, and an organosiloxane of the formula

2112933



in which R, A and Al^1 have the above meaning given in claim 1,
e is identical or different and represents 0 or an integer
of from 1 to 100 and
5 f is a number greater than 0 and less than or equal to 10,
and optionally, an organosiloxane of the formula



in which

R is identical or different and represents aliphatic-
10 ally saturated organic radicals and

g is an integer having a value of from 3 to 8, with water
in the presence of an acid and optionally other sub-
stances, and

in a second stage

15 reacting the reaction mass obtained in the first stage in the
presence of a base and optionally other substances.

6. The process as claimed in claim 5, wherein a reaction product
of 1,5-hexadiene and/or 1,9-decadiene with 1,1,3,3-tetra-
methyldisiloxane is present as the organosiloxane of the
20 formula (V).

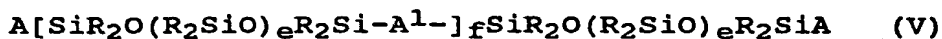
7. The process as claimed in claim 5, wherein
in a first stage
at least one silane of the formula



25 in which

R, R^4 and d have the meaning given in claim 5, and/or a
partial hydrolyzate thereof, with the proviso that at least
one silane of the formula (IV) where d is 0 and/or a partial
hydrolyzate thereof is present, and an organosiloxane of the
30 formula

2112933



in which R, A and A¹, e and f have the meaning given in claim 5, and optionally an organosiloxane of the formula



5 in which R and g have the meaning given in claim 5, are reacted with water in the presence of a poly-protic acid and optionally other substances, the acid is then partly neutralized by addition of a base and at least some of the resulting compound R⁴OH is distilled off,

10 in a second stage

the homogeneous reaction mass obtained in the first stage is reacted in the presence of a base and a water-insoluble organic solvent, and water and the compound R⁴OH are distilled off,

15 In a third stage

the homogeneous reaction mass obtained in the second stage is brought to a pH of between 6 and 8 with a poly-protic acid and/or salts thereof, water and any compound R⁴OH still present are distilled off and the salt which has precipitated is filtered off, and

optionally, in a fourth stage

the homogeneous reaction mass obtained in the third stage is freed from water-insoluble organic solvent.

8. A cross-linkable composition comprising

25 (A) a siloxane copolymer containing alkenyl groups, as claimed in claim 1,

(B) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen, and

30 (C) a catalyst which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond.

- 2112033
9. A coating which repels tacky substances consisting of a cross-linkable composition as claimed in claim 8.

946788

SUBSTITUTE
REMPLACEMENT

SECTION is not Present
Cette Section est Absente

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)